

Série A, n° 2878

N° d'ordre :

3750

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mohamed SÉLIM

PREMIÈRE THÈSE :

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES NOUVEAUX ALCOOLS
DE LA SÉRIE DU DIPHÉNYLMÉTHANE**

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 29 Mars 1955, devant la Commission d'examen

MM. H. GAULT

Président.

E. DARMOIS

G. CHAMPETIER

} *Examineurs.*

Série A, n° 2878

N° d'ordre :

3750

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mohamed SÉLIM

PREMIÈRE THÈSE :

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES NOUVEAUX ALCOOLS
DE LA SÉRIE DU DIPHÉNYLMÉTHANE**

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 29 Mars 1955, devant la Commission d'examen

MM. H. GAULT

Président.

E. DARMOIS

G. CHAMPETIER

} Examinateurs.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	PETIT	T Biologie maritime
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique	QUENEY	T Météor. et dyn. atmosphérique
R. LEVY	T Physiologie comparée	GALLIEN	T Embryologie
FOCH	T Mécanique physique et Expér.	EICHHORN	T Biologie végétale (P.C.B.)
PAUTHENIER	T Electrotechnique générale	DE CUGNAC	Biologie végétale (P.C.B.)
DE BROGLIE	T Théories physiques	Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique
JOB	T Chimie générale	THELLIER	T Physique du globe
PRENANT	T Anatomie et Histol. Comparées	AUDUBERT	T Electrochimie
GARNIER	T Géométrie supérieure	L'HERITIER	T Génétique
PERES	T Mécanique des fluides et appl.	GRIVET	T Radioélectricité
LAUGIER	T Physiologie générale	PONCIN	T Mécanique des fluides
M. CURIE	T Physique (P.C.B.)	THIRY	T Mécanique appliquée
BARRABE	T Géol. struct. et Géol. appl.	DUBREIL	T Arith. et théor. des nombres
G. DARMOIS	T Calc. des prob. et Phys. Math.	QUELET	T Chimie organique
J. BOURCART	T Géogr. phys. et Géol. dynam.	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
Mme JOLIO-CURIE	T Physique nucléaire et radio-activité.	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
PLANTEFOL	T Botanique	CUVILLIER	T Géol. struct. et Géol. appliquée
CABANNES	T Recherches physiques	JUNG	T Pétrographie
GRASSE	T Evol. des êtres organisés	TRILLAT	T Chimie physique
PREVOST	T Chimie organique	WIEMANN	T Chimie (M.P.C.)
BOULIGAND	T Applic. de l'analyse à la Géométrie	JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste
CHAUDRON	T Chimie appliquée	VASSY	Physique de l'atmosphère
WYART	T Minéralogie	DESTOUCHES	Théories physiques
TEISSIER	T Zoologie	M. PRUVOST	T Géologie
MANGENOT	T Biologie végétale	AMIEL	T Chimie (P.C.B.)
P. AUGER	T Physique quantique et Relat.	HOCART	T Minéralogie
MONNIER	T Physiologie des fonctions	J.P. MATHIEU	T Physique (P.C.B.)
PIVETEAU	T Géologie	COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.)
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	MAY	Biologie animale (P.C.B.)
H. CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	CHOQUET	T Calcul diff. et Intégral
LAFFITTE	T Chimie générale	FELDMANN	Biologie (P.C.B.)
FAVARD	T Mécanique générale	GUINIER	T Physique (P.C.B.)
COULOMB	T Physique du globe	JOST	T Biologie (P.C.B.)
Mlle COUSIN	T Biologie animale (P.C.B.)	FORTET	T Calcul des probabilités
CHRETIEN	T Chimie minérale	SCHWARTZ	T Méth. Math. de la Physique
P. DRACH	T Zoologie	CHOUARD	T Physiologie végétale
KASTLER	T Physique	MALAVARD	T Aviation
EPHRUSSI	T Génétique	BRELOT	T Calcul différentiel
WURMSER	T Biol. physico-chimique	NORMANT	T Chimie (P.C.B.)
RIVIERE	T Géologie (S.P.C.N.)	BENARD	Chimie (P.C.B.)
GAUTHERET	T Biologie végétale (P.C.B.)	BUVAT	Botanique (E.N.S.)
LUCAS	T Physique	DUGUE	T Statistiques mathématiques
A. THOMAS	T Biologie cellulaire	GELOSO	Chimie (S.P.C.N.)
ARNULF	T Optique appliquée	SOULAIRAC	Psychophysiologie
M. MORAND	T Physique	ULRICH	T Physiologie végétale
SOLEILLET	T Physique	MARECHAL	T Optique théorique et appliquée
FORTIER	T Mécan. expér. des fluides	KIRRMANN	T Théories chimiques
DANJON	T Astronomie	CHADEFAUD	Botanique
FROMAGEOT	T Chimie biologique	DESTRIAUX	Physique (M.P.C.)
LAPORTE	T Phys. génér. et radioact.	Mlle	
JANET	T Méc. anal. et Méc. céleste	LE BRETON	Physiologie générale
		SALEM	Mathématiques générales
		ESCLANGON	T Physique (P.C.B.)
		LELONG	T Mathématiques générales

Secrétaire Général Ch. MONIER

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES NOUVEAUX ALCOOLS DE LA SÉRIE DU DIPHÉNYLMÉTHANE

par

Mohamed SELIM

Docteur ès Sciences

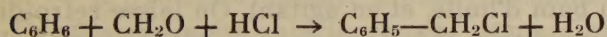
Ces recherches ont trait à l'étude du dérivé organomagnésien du monochlorométhyl-diphénylméthane et de ses réactions de condensation avec les aldéhydes et les cétones, dans le but d'obtenir des alcools primaires, secondaires et tertiaires de la série du diphénylméthane.

HISTORIQUE

1. — CHLOROMÉTHYLATION

La chlorométhylation est une réaction qui consiste à remplacer un atome d'hydrogène par un groupement chlorométhyle $-\text{CH}_2-\text{Cl}$. Cette opération est d'une grande importance en synthèse organique, car elle permet de transformer le groupement chlorométhyle en groupements $-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}=\text{O}$, $-\text{CH}_2-\text{CN}$ et $-\text{CH}_3$.

La première chlorométhylation fut effectuée en 1898 par Grassi et Maselli [1]. Ces auteurs réalisèrent la synthèse du chlorure de benzyle en faisant réagir le benzène, l'acide chlorhydrique et le paraformaldéhyde en présence de chlorure de zinc :



Depuis ce premier travail, un grand nombre de chimistes ont dirigé leurs recherches vers la chlorométhylation des hydrocarbures aromatiques.

Pour nous en tenir à ce qui a trait aux hydrocarbures aromatiques polynucléaires, nous signalerons les travaux suivants :

En 1933, Braun étudie la chlorométhylation du triphényle et constate que ce composé ne se laisse pas chlorométhyliser alors que les dérivés des mono-alcoylbenzènes donnent des dérivés p-chlorométhylés accompagnés de plus faibles quantités de composés ortho.

En 1934, Braun et Nelles [2] étendent leurs recherches à la dichlorométhylation du m-xylène; Nanta et Dieneske, dans leurs essais de dichlorométhylation du mésitylène, remarquent que l'on peut, en général, introduire un deuxième groupement chlorométhylé dans la molécule d'un hydrocarbure aromatique et que l'on obtient parfois d'excellents rendements en composé dichlorométhylé.

Depuis, divers chimistes ont étudié l'influence des substituants sur la chlorométhylation des composés aromatiques. C'est ainsi que l'on a pu constater que la présence d'un atome d'halogène fixé sur le noyau rend la réaction de chlorométhylation plus difficile. Bien que des composés tels que le bromo- ou chlorobenzène, le bromo- ou chlorotoluène et le p-dichlorobenzène puissent être chlorométhylés, les rendements de transformation sont en général faibles, les dérivés renfermant plus d'un atome d'halogène résistant à la chlorométhylation. D'autre part, les dérivés monohalogénés des hydrocarbures benzéniques polyméthylés réagissent parfois rapidement en donnant, avec de bons rendements, les dérivés monochlorométhylés correspondants.

En 1939, Vavon [3] étudie l'influence des substituants sur la chlorométhylation du benzène par l'éther chlorométhylé, en l'absence de catalyseurs et montre que la présence des groupements $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{OCH}_3$ et $-\text{OC}_2\text{H}_5$ augmente la vitesse de la réaction,

vitesse diminuée au contraire par la présence des groupements $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{COOH}$ et $-\text{NO}_2$.

Certains composés hautement réactifs (du point de vue chlorométhylation), tels que le naphthalène, l'anisole, les phénols, les hydrocarbures benzéniques polyméthylés, etc., tendent, par chlorométhylation, à donner des diarylméthanés de sorte qu'il est souvent difficile, sinon impossible, d'isoler le composé chlorométhylé intermédiaire.

Procédés : Les techniques utilisées sont très variées.

Le formaldéhyde peut être ajouté en solution aqueuse, ou bien peut être préparé dans le mélange réactionnel par dépolymérisation du paraformaldéhyde.

On peut remplacer le mélange formaldéhyde-acide chlorhydrique par le mélange éther mono-ou dichlorométhylé-acide chlorhydrique. Lorsque l'on utilise les éthers chlorométhyliques, la réaction peut s'effectuer en l'absence d'acide chlorhydrique.

On peut employer des catalyseurs tels que le chlorure de zinc, l'acide sulfurique et l'acide acétique. Pour le p-bromotoluène, le rendement de la réaction est triplé par addition d'une faible quantité de chlorure d'aluminium au chlorure de zinc fondu.

Blanc introduit le groupement $-\text{CH}_2\text{Cl}$ dans les hydrocarbures aromatiques en faisant réagir sur l'hydrocarbure un mélange de formaline ou paraformaldéhyde et d'acide chlorhydrique en présence de chlorure de zinc.

Darzens et Lévy, dans leurs synthèses des dérivés chlorométhyliques du naphthalène, ont utilisé le paraformaldéhyde et l'acide chlorhydrique en solution dans l'acide acétique.

Quelet et ses collaborateurs [4] et [5] ont eu recours à la formaline et à l'acide chlorhydrique, avec ou sans catalyseurs, et ont modifié la technique opératoire suivant la sensibilité du dérivé chlorométhylé attendu.

Vavon, Bolle et Calin (ainsi que nous l'avons déjà mentionné) ont mis au point une technique leur permettant de suivre la vitesse de la réaction et d'étudier l'influence des substituants sur la facilité d'introduction du groupement $-\text{CH}_2\text{Cl}$. Ces auteurs utilisent l'éther chlorométhylé, sans catalyseur et, en général, en solution acétique.

La chlorométhylation du diphenylméthane a

été étudiée pour la première fois et mise au point tout récemment dans les Laboratoires du C.E.R.C.O.A. Cl. Maquin et H. Gault [6] utilisent le trioxyméthylène et l'acide chlorhydrique et chauffent le mélange réactionnel à 100° avec agitation, en présence d'acide phosphorique sirupeux et d'acide acétique. Cette méthode dérive de celle utilisée par Cambron [7], dans son étude de la chlorométhylation du naphthalène, et nous l'exposerons en détails.

2. — DÉRIVÉS ORGANOMAGNÉSIENS

Nous ne ferons pas ici l'historique des dérivés organomagnésien, mais nous signalons que nous adopterons la formule de Grignard RMgX et le mécanisme exposé par ce même savant pour expliquer la formation des divers composés dont nous avons effectué la synthèse.

I. — MODES OPÉRATOIRES DÉTAILLÉS

1. — CHLOROMÉTHYLATION DU DIPHÉNYLMÉTHANE

Mode opératoire :

Dans un ballon rodé de trois litres, à deux tubulures latérales, muni d'un agitateur puissant, d'un réfrigérant ascendant avec dispositif d'absorption de vapeurs acides, et d'une gaine thermométrique, on introduit 504 g (3 mol.) de diphenylméthane fondu, 360 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré, 120 g (4 mol.) de trioxyméthylène, 300 cm^3 d'acide phosphorique sirupeux à 100 % préparé en ajoutant à de l'acide phosphorique à 85 % la quantité d'anhydride phosphorique nécessaire pour obtenir de l'acide à 100 %, et 360 cm^3 d'acide acétique cristallisable. Le mélange réactionnel est chauffé pendant 15 heures environ à 100° (température interne), au bain d'huile, et en agitant. On laisse refroidir et on verse sur deux à trois kilogrammes de glace finement pilée. On décante la couche acide aqueuse inférieure. On lave la couche supérieure huileuse avec 2 à 3 litres d'eau. Si la séparation des deux couches est difficile, on ajoute la quantité d'éther suffisante pour permettre cette séparation. On décante, puis lave avec une solution saturée de bicarbonate de sodium dans l'eau jusqu'à neutralité totale. On distille l'éther au bain-marie. Le produit brut est une huile jaune.

Distillation (remarque 1)

L'huile est introduite dans un ballon à distiller Vigreux de 1 litre muni d'un séparateur à

quatre branches. On distille sous le vide de la trompe à eau (15 mm). Au début de la distillation, passe le diphénylméthane qui n'a pas réagi (environ 200 g) ($E_{b_{15}}$: 132°). La température monte lentement de 132° jusqu'à 182° . On recueille une fraction intermédiaire constituée par un mélange de diphénylméthane et de monochlorométhyl diphénylméthane. Cette fraction est très faible. A 182° , distille une huile très faiblement colorée en jaune : c'est le p-chlorométhyl diphénylméthane. On recueille 200 à 250 g de produit. Rendement de transformation : 34 à 40 % (remarque 2). La température monte ensuite jusqu'à 210° : il distille une huile jaune clair qui cristallise par refroidissement (après recristallisation dans l'alcool ou l'hexane, cristaux blancs, F. : 108°) : c'est le p, p'-dichlorométhyl diphénylméthane (10 g environ) (remarque 3).

Le rendement de la réaction, compte tenu du diphénylméthane récupéré au cours de la distillation est de 80 à 85 %.

Remarques :

1. — La distillation doit suivre de très près l'élimination de l'éther : le produit brut est en effet plus stable en solution qu'à l'état libre.

2. — Le p-chlorométhyl diphénylméthane doit être utilisé peu après sa distillation. Le produit stocké se décompose en effet lentement avec dégagement d'acide chlorhydrique qui nuit aux réactions ultérieures (préparation de dérivés organomagnésiens).

Le produit en cours de décomposition, même légère, est indistillable. Il prend une coloration violet foncé et se décompose totalement avec un fort dégagement d'acide chlorhydrique.

3. — p, p'-dichlorométhyl diphénylméthane.

Ce composé a été antérieurement préparé par Weiler [8] par condensation de deux molécules de chlorure de benzyle avec une molécule de formaldéhyde sous l'action de l'acide sulfurique concentré.

Nous avons essayé d'accroître le rendement de la réaction de chlorométhylation en p, p'-dichlorométhyl diphénylméthane dans le but d'étudier ultérieurement ce composé. Nous avons pu constater expérimentalement qu'il est nécessaire d'augmenter le temps de chauffage et qu'il est préférable de chlorométyler du diphénylméthane recyclé, c'est-à-dire renfermant un peu de monochlorométhyl diphénylméthane. On peut ainsi obtenir 25 g de p, p'-di-

chlorométhyl diphénylméthane en opérant sur trois molécules de diphénylméthane. Ce composé, très stable, peut être stocké.

2. — DÉRIVÉ ORGANOMAGNÉSIE
DU MONOCHLOROMÉTHYL DIPHÉNYLMÉTHANE

Dans un ballon rodé de trois litres, à trois tubulures latérales, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant ascendant puissant terminé par un tube de garde à chlorure de calcium, d'une gaine thermométrique et d'une ampoule à brome (tout l'appareil étant parfaitement sec), on introduit 30 g environ (1 mol. + 20 % de mol.) de magnésium en tournures (préalablement dégraissé à l'éther sec, mis dans une étuve et ensuite dans un dessiccateur) et on fait couler 100 à 200 cm³ d'éther anhydre; on introduit alors un cristal d'iode et on fait ensuite couler par l'ampoule à brome une solution étherée de monochlorométhyl diphénylméthane renfermant 216 g de monochlorométhyl diphénylméthane (1 mol.) dans 1600 cm³ environ d'éther anhydre. Cette solution est préparée par fractions, au fur et à mesure de son utilisation.

La solution étherée, colorée en rouge par l'iode, se décolore dès que la réaction de formation du dérivé magnésien s'amorce. La vitesse de l'écoulement est réglée suivant la vitesse de la réaction. On agite de temps à autre pour renouveler les surfaces du magnésium. La réaction se ralentit après la fin de l'addition de la solution étherée; on la parachève en chauffant le mélange réactionnel au bain d'eau de façon à maintenir l'éther en ébullition pendant 15 minutes. La durée totale de l'opération est de trois heures environ.

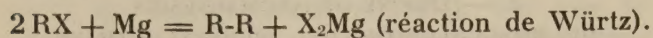
Remarques :

1. — La solution du dérivé magnésien du monochlorométhyl diphénylméthane en solution étherée a une couleur verte dont l'intensité varie avec la dilution.

2. — Afin de mettre au point la préparation du dérivé magnésien du monochlorométhyl diphénylméthane, nous avons effectué plusieurs essais avec des concentrations diverses en monochlorométhyl diphénylméthane. La concentration optimum est la suivante : 216 g de monochlorométhyl diphénylméthane pour 1 800 cm³ environ d'éther (soit 1/8 en volume).

a) Si la concentration est supérieure à 1/8, il se forme une quantité appréciable de p, p'-dibenzyl diphényl-1-2 éthane : $C_6H_5-CH_2-C_6H_4$

—CH₂—CH₂—C₆H₄—CH₂—C₆H₅, cristaux blancs (F. : 96°), par une réaction de duplication qui a été observée dans de nombreux cas au cours de la préparation de dérivés organomagnésiens :



Les proportions relatives des réactions de Grignard et de Würtz qui se produisent lors de la préparation d'un dérivé organomagnésien RMgX varient avec la nature de l'halogène X et du radical organique R.

C'est ainsi que cette réaction est peu importante pour les premiers termes de la série aliphatique saturée, mais qu'elle augmente avec les dimensions moléculaires de RX. Elle est d'autant plus marquée que l'halogène est plus mobile. Dans la série arylaliphatique, elle augmente également avec la longueur de la chaîne latérale qui porte l'halogène et elle devient prépondérante à partir du phényl butyle [9]. Pour les magnésiens aromatiques nucléaires, dans lesquels le groupement —MgX est soudé directement à un carbone du noyau, la réaction de duplication se manifeste surtout sur le noyau benzénique. C'est ainsi que Meyer et Tögel [10] ont constaté que le bromobenzène peut donner jusqu'à 64 % de diphényle en présence d'une trace d'humidité. D'après Grignard [11], Zelinski [12] et Schmidlin [13], on peut dans un certain nombre de cas réduire la réaction de duplication en employant un grand excès de magnésium à l'état divisé.

Il faut remarquer, d'autre part, que les proportions du produit de duplication obtenues par des chimistes différents sont très variables : c'est ainsi que dans la préparation du magnésien du chlorure de benzyle, Murat et Amoureux [14] obtiennent un taux élevé de dibenzyle alors que Gilman et Cracken [15] effectuent la réaction normalement avec un rendement de 94 %.

Nous devons signaler ici les tout récents travaux de Ch. Prévost. Ch. Prévost et M. Gaudemar [16], voulant atténuer l'inconvénient résultant de la formation prépondérante de produits de duplication, ont remplacé le magnésium par d'autres métaux. Après divers essais, ces auteurs ont porté leur choix sur l'aluminium (tournures du commerce), et opèrent en milieu éther anhydre et en présence d'une trace de chlorure mercurique. L'attaque de l'aluminium est identique à celle du magnésium. Ces auteurs ont ainsi préparé des dérivés aluminiques

α -éthyléniques, α -acétyléniques, α -phénylés et ont ensuite cherché à généraliser la réaction : ils ont ainsi noté que le bromure de benzyle, par exemple, est assez « paresseux », mais que la « réaction de duplication est minime, même à chaud et en solution concentrée, alors qu'elle est prépondérante dans l'emploi du magnésium ».

Nous nous proposons d'étudier, suivant la méthode de Ch. Prévost, le remplacement du magnésium par l'aluminium dans la préparation du dérivé organométallique du monochlorométhyl diphénylméthane (ou chlorure de p-benzyl benzyle).

b) Si la concentration est inférieure à 1/8, la réaction démarre lentement et risque de s'arrêter : il est alors nécessaire de chauffer le mélange réactionnel. Ce chauffage externe est délicat à effectuer : il faut en effet apporter la quantité de calories exactement nécessaire pour faire redémarrer la réaction et d'autre part éviter qu'elle ne s'emballe, ce qui faciliterait la formation du produit de duplication.

3. — *Produit de duplication.* — Ce composé (p,p'-dibenzyl diphényl-1-2 éthane) a été préparé pour la première fois par Cl. Maquin et H. Gault [17] par ébullition prolongée de la solution étherée du p-chlorométhyl diphénylméthane en présence de chlorure de magnésium. Ces mêmes auteurs ont, d'autre part, obtenu cet hydrocarbure pur, avec un rendement de 60 %, en faisant réagir directement le p-chlorométhyl diphénylméthane en solution benzénique à l'ébullition sur son propre magnésien en quantités équimoléculaires.

3. — CONDENSATION DES ALDÉHYDES ET DES CÉTONES AVEC LE DÉRIVÉ ORGANOMAGNÉSIEN DU MONOCHLOROMÉTHYL DIPHÉNYLMÉTHANE

Mode opératoire

a) *Condensation.*

On refroidit le ballon ayant servi à la préparation du dérivé organomagnésien du monochlorométhyl diphénylméthane dans un mélange de glace et de sel et, lorsque la température interne atteint —5° à —10°, on fait couler, goutte à goutte et en agitant, une solution étherée de l'aldéhyde ou de la cétone à condenser (seule la condensation avec le formaldéhyde a donné lieu à un montage spécial; voir deuxième partie). Cette solution étherée est préparée en dissolvant une molécule d'aldéhyde ou de cé-

Remarque : L'alcool p-benzyl benzylique a été préparé par Cl. Maquin et H. Gault [6] en faisant réagir l'acétate de sodium fondu sur le monochlorométhyl diphénylméthane en milieu acétique, à l'ébullition et en saponifiant par la soude alcoolique 2N l'ester acétique ainsi formé.

Tout récemment, H. Gault et J. Gilbert [18] ont mis au point un autre mode de préparation de cet alcool par oxydation du dérivé organomagnésien du monochlorométhyl diphénylméthane au moyen d'un lent courant d'oxygène.

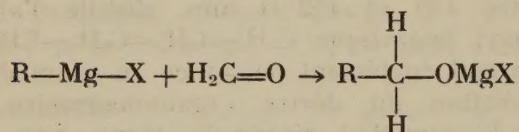
II. — CONDENSATIONS ALDÉHYDIQUES ET CÉTONIQUES DU DÉRIVÉ ORGANOMAGNÉSIEEN DU p-CHLOROMÉTHYL DIPHÉNYLMÉTHANE

A. — CONDENSATIONS ALDÉHYDIQUES DU DÉRIVÉ ORGANOMAGNÉSIEEN DU p-CHLOROMÉTHYL DIPHÉNYLMÉTHANE

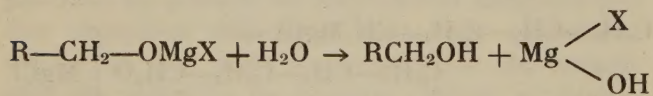
1. — CONDENSATION AVEC LES ALDÉHYDES ACYCLIQUES

a) Condensation avec le formaldéhyde

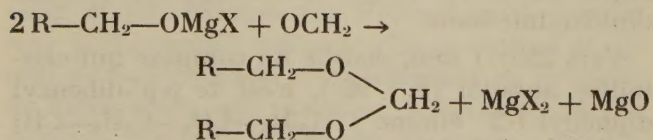
Généralités : Le formaldéhyde réagit sur les organomagnésiens d'après la relation :



l'hydrolyse conduisant à l'alcool primaire RCH_2OH :



Grignard et Tissier [19] ont condensé le *trioxyméthylène* sec avec des organomagnésiens et constaté qu'à chaud, il se forme, à côté de l'alcool cherché, par une réaction secondaire, le formal correspondant :



G. Dupont évite la formation du formal en opérant à froid, au-dessous de 20° , et en agitant. La réaction dure de 10 à 15 jours. Aux environs de 20° , le trioxyméthylène possède déjà une certaine tension de dissociation, le

formaldéhyde gazeux formé réagit sur l'organomagnésien, le trioxyméthylène se dépolymérise à nouveau, et la réaction se poursuit progressivement.

Dès 1916, Krause [20] étudie l'action du *formaldéhyde gazeux* sur les dérivés organomagnésiens. Cette action est également étudiée par Ziegler [21] et Ziegler et Tiemann [22]. La réaction est rapide (10 à 15 minutes) et les rendements améliorés.

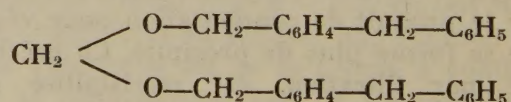
D'autres chimistes (Wood et Scarf) [23], au lieu d'introduire l'aldéhyde gazeux dans la solution magnésienne, le dissolvent dans l'éther et introduisent cette solution étherée dans le magnésien.

Mais, malgré les modifications apportées à la technique opératoire initiale de Grignard, les essais de condensations de dérivés magnésiens avec le formaldéhyde ont quelquefois été négatifs; c'est ainsi que Sabetay et Bléger [24], dans la synthèse de l'alcool isoheptylique, obtiennent exclusivement le formal du di-isoheptyle, soit en opérant avec le trioxyméthylène à chaud ou avec le formaldéhyde gazeux.

Condensation avec le trioxyméthylène à chaud

Mode opératoire : On opère sur 108 g (1/2 mol.) de monochlorométhyl diphénylméthane dont on prépare le dérivé organomagnésien. On introduit 20 g (2/3 mol.) de trioxyméthylène en poudre, séché pendant deux jours dans un dessiccateur à anhydride phosphorique, dans la solution étherée de l'organomagnésien. On chauffe à l'ébullition au bain d'eau, pendant deux jours. La solution étherée, verdâtre et limpide au début de la réaction, devient peu à peu jaune-vert et se trouble. Il se dépose ensuite un magma gris marron au fond du ballon et la solution étherée se clarifie.

Traitement : On verse le mélange réactionnel hétérogène sur de la glace pilée et ajoute de l'acide dilué (10 %) pour dissoudre la magnésie formée. On filtre le trioxyméthylène n'ayant pas réagi et distille l'éther : une couche huileuse se sépare et surnage. On chauffe ensuite le mélange hétérogène pendant trois heures à reflux pour hydrolyser le formal :



qui a pu se former au cours de la réaction. On extrait la couche huileuse (rougeâtre) à l'éther

et épuise la couche aqueuse à l'éther. On réunit les extraits étherés, lave avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium, à l'eau et sèche sur sulfate de sodium. Par distillation de l'éther, on recueille une huile rougeâtre que l'on fractionne par distillation sous vide poussé.

Condensation avec le formaldéhyde gazeux

Mode opératoire : On opère sur 216 g (1 mol.) de monochlorométhyl diphénylméthane dont on prépare le dérivé magnésien. On remplace l'ampoule à brome ayant servi à l'addition de la solution étherée du monochlorométhyl diphénylméthane par un tube de verre de 10 mm de diamètre environ et dont l'extrémité s'arrête à 1 cm au-dessus du niveau de la solution étherée, ceci dans le but d'éviter l'obstruction du tube par le formaldéhyde qui se repolymérise le long des parois. Le tube est relié à un ballon à fond rond et col large de 500 cm³, contenant 50 g (1 mol. + 20 g d'excès) de trioxyméthylène bien sec, l'excès de trioxyméthylène compensant sa repolymérisation. Ce ballon est muni d'un deuxième tube permettant le passage d'un courant d'azote séché sur acide sulfurique. On chauffe le ballon qui contient le trioxyméthylène dans un chauffe-ballon électrique, à 200°. Le formaldéhyde gazeux formé est entraîné dans la solution éthéro-magnésienne refroidie à -10°. La solution, verte au début de l'opération, devient jaune-vert. Lorsque les deux tiers environ du trioxyméthylène ont été dépolymérisés, la solution devient visqueuse au fond du ballon et se trouble (trouble blanc laiteux); il se forme ensuite un précipité blanc jaune abondant qui se dépose au fond de la solution clarifiée (couleur jaune clair).

A la fin de la réaction, la température interne est -2°. On arrête le passage du courant gazeux de formaldéhyde et parachève la réaction par une ébullition de 15 minutes.

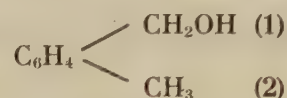
Traitement : Le traitement est identique à celui indiqué lors de la condensation avec le trioxyméthylène en poudre à chaud. On obtient une huile rougeâtre que l'on fractionne par distillation sous vide poussé.

Remarque (Essais de distillation). — Nous n'avons pas encore identifié l'alcool primaire attendu, l'alcool p-benzyl phényl éthylique : $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2OH$ dans les fractions de distillation des deux essais de condensation du trioxyméthylène à chaud et du for-

maldéhyde gazeux sur le dérivé magnésien du monochlorométhyl diphénylméthane.

Cette étude est encore en cours, mais nous signalons que nous avons cependant obtenu cet alcool par réduction du p-benzyl phényl acétate d'éthyle à l'aide d'hydrure de lithium-aluminium (voir troisième partie).

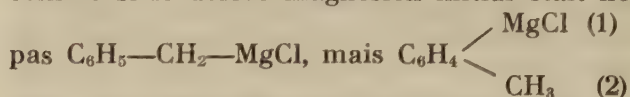
Nous rappelons ici la réaction anormale observée par Tiffeneau et Delange [25] lors de l'étude de la condensation du trioxyméthylène avec le chlorure de benzylmagnésium en vue de l'obtention de l'alcool phényl éthylique $C_6H_5-CH_2-CH_2OH$. La synthèse de cet alcool avait été entreprise par Grignard [26], mais Tiffeneau et Delange montrèrent, la même année, que Grignard avait obtenu l'alcool ortho-toluylique



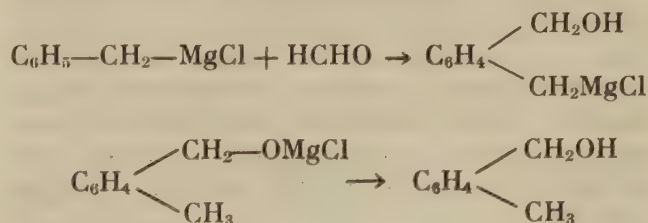
et non pas l'alcool phényl éthylique.

Les points d'ébullition de ces deux alcools isomères sont très voisins et leurs phényluréthanes fondent respectivement à 79° et 80°; cependant, tandis que le permanganate oxyde l'alcool phényl éthylique en acide phényl acétique, il oxyde l'alcool ortho-toluylique en acide ortho-toluylique fondant à 102°.

La réaction de condensation du trioxyméthylène avec le chlorure de benzylmagnésium est donc anormale dans ce cas, tout se passant comme si le dérivé magnésien initial était non



et la réaction de condensation est la suivante :



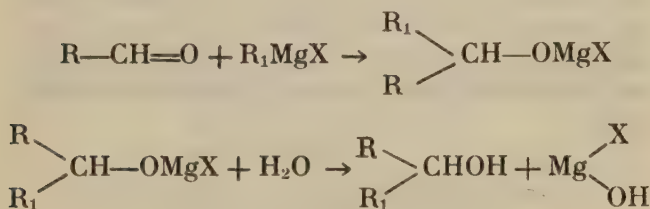
En 1932, P. R. Austin et J. R. Johnson [27] indiquèrent que le formaldéhyde réagit normalement avec le chlorure de benzylmagnésium et plus récemment Mousseron [28] signala que le formaldéhyde gazeux (ou le formaldéhyde dissous dans l'éther) réagit normalement, au contraire du polyoxyméthylène.

Siegel [29] reprinted cette étude en 1951 et précisa que le formaldéhyde monomère conduit à l'obtention de l'alcool orthotoluylique.

b) *Condensation avec les homologues supérieurs du formaldéhyde*

Obtention d'alcools secondaires

Les homologues supérieurs du formaldéhyde ainsi que les aldéhydes aromatiques et hétérocycliques (voir plus loin) réagissent avec les dérivés organomagnésiens pour donner des alcools secondaires, d'après le mécanisme exposé par Grignard [30] :



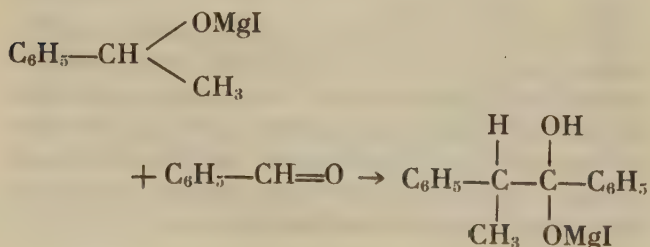
Réactions secondaires :

Dans certains cas, la réaction de condensation normale s'accompagne de la formation de produits de réactions secondaires.

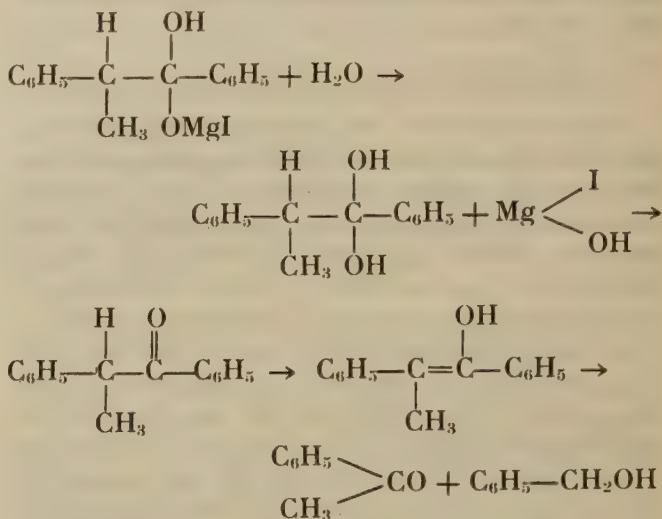
La plus simple de ces réactions secondaires est la déshydratation partielle ou totale de l'alcool secondaire obtenu, de sorte qu'à côté de l'alcool attendu on obtient l'hydrocarbure éthylénique correspondant et quelquefois même uniquement celui-ci.

C'est ainsi que Klages [31], dans son travail sur les styrolènes, a établi qu'un excès de magnésien agit comme déshydratant, même à froid. Grignard [32] avait d'ailleurs observé la même réaction de déshydratation dans son travail sur la condensation du pipéronal avec l'iodure de méthylmagnésium.

Une autre réaction secondaire est observée lorsque la condensation s'effectue en présence d'un excès d'aldéhyde. En faisant réagir l'iodure de méthylmagnésium sur le benzaldéhyde, Marshall [33] a observé la formation du complexe d'addition normal, puis la fixation d'une seconde molécule d'aldéhyde selon la réaction suivante :



L'hydrolyse engendre la méthyl désoxybenzoïne qui donne la cétone correspondante. La cétone s'énolise et la scission hydrolytique consécutive expliquerait la formation d'acétophénone et d'alcool benzylique :



D'autre part, dans le même cas où l'aldéhyde est en excès, l'alcoolate organomagnésien agit comme agent de condensation sur cet aldéhyde et il en résulte la formation de produits supérieurs de condensation et en particulier d'acétals signalés par de nombreux chimistes.

Dans nos essais de condensation des aldéhydes avec le dérivé organomagnésien du monochlorométhyl diphénylméthane, nous avons suivi le mode opératoire général indiqué à la première partie de cette étude, en opérant sur des quantités équimoléculaires d'aldéhydes et de dérivé organomagnésien, la température interne du mélange réactionnel étant maintenue à -5° environ, le complexe organomagnésien étant décomposé par une solution glacée de chlorhydrate d'ammonium. Dans les diverses opérations de condensation que nous avons effectuées, nous avons toujours obtenu l'alcool attendu accompagné, en faible proportion, de produits secondaires.

Aldéhydes acycliques saturés

1. — *Acétaldéhyde* : Le produit de condensation est le p-(benzyl benzyl) méthyl carbinol ou p-(benzyl phényl)-1 propanol-2 :



L'acétaldéhyde utilisé est obtenu par dépolymérisation du paralaldéhyde par chauffage avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

On prépare une solution étherée d'acétaldéhyde renfermant une molécule d'aldéhyde (44 g) dans un poids égal d'éther et l'on effectue la condensation, suivant le mode opératoire indiqué au chapitre premier, avec une molécule de dérivé organomagnésien du monochlorométhyl diphénylméthane (216 g de dérivé chlorométhylé).

L'addition de chaque goutte de solution étherée de l'aldéhyde provoque l'apparition d'un précipité blanc, dispersé par l'agitation. La réaction est fortement exothermique, et il faut veiller au maintien de la température interne aux environs de -10° . Pour cela, malgré le mélange réfrigérant glace-sel, il faut parfois arrêter l'addition de l'aldéhyde pendant quelques minutes. A la fin de l'addition de l'aldéhyde, on observe, au sein de la solution étherée, un trouble blanc laiteux et, au fond du ballon, le dépôt d'un magma visqueux gris.

On hydrolyse et on traite le mélange comme il a été indiqué à la première partie. Après distillation de l'éther, on obtient un liquide de couleur jaune clair, produit brut de la condensation, que l'on conserve à la glacière. On essore les cristaux (en faible quantité) qui se déposent au sein du liquide et l'on distille sous vide poussé (1,2 mm). On recueille ainsi au début de la distillation, le p-benzyl toluène et l'alcool p-benzyl benzylique. A 175° sous 1,2 mm, distille un liquide visqueux jaune clair : c'est le p-(benzyl benzyl) méthyl carbinol, produit normal de condensation de l'acétaldéhyde avec le dérivé magnésien du monochlorométhyl diphénylméthane. Ensuite distillent le p,p'-dibenzyl diphényl-1-2 éthane, et des liquides très visqueux de hauts points d'ébullition.

Rdt. : 70 %.

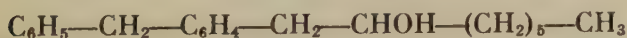
$E_{1,2}$: 175° . (Phényluréthane F. : 159°)

Formule brute : $C_{18}H_{18}O$. Masse moléculaire : 226.

Déterminations analytiques :

calculé : C % 84,95 H % 7,96
trouvé : 84,68 8,04

2. — *Ænanthol* : Le produit de condensation est le p-(benzyl benzyl)-1 heptanol-1 ou p-(benzyl phényl)-1 octanol-2 :



On prépare une solution étherée d'œnanthol renfermant une molécule d'œnanthol (114 g) dans un volume égal d'éther et l'on condense

avec une molécule de dérivé organomagnésien du monochlorométhyl diphénylméthane (216 g de dérivé chlorométhylé). Contrairement à la condensation acétaldéhydique précédente, l'addition de la solution étherée de l'aldéhyde ne provoque pas l'apparition d'un précipité, mais, au cours de la condensation, la couleur de la solution étherée du dérivé magnésien change complètement (ceci se produit également pour le citronnellal et le citral). A la fin de la condensation, la solution étherée est vert très pâle et parfaitement limpide.

On hydrolyse et traite le produit de condensation suivant la technique déjà décrite, puis on distille l'éther. Le produit brut de condensation se présente sous forme d'un liquide mobile, de couleur jaune clair, que l'on conserve à la glacière. Avant la distillation sous vide poussé, on essore les cristaux du produit de duplication qui se sont formés.

Au cours de la distillation, on recueille le p-benzyl toluène, l'alcool p-benzyl benzylique, le p-(benzyl benzyl)-1 heptanol -1, le p,p'-dibenzyl diphényl-1-2 éthane, et ensuite des produits supérieurs.

Le p-(benzyl benzyl)-1 heptanol-1 est un liquide jaune vert très clair.

Rdt. : 50 %.

$E_{b,3}$: 180° .

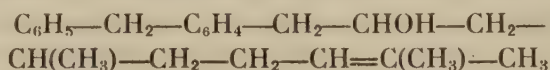
Formule brute : $C_{21}H_{18}O$. Masse moléculaire : 296.

Déterminations analytiques :

calculé : C % 85,13 H % 9,45
trouvé : 85,02 9,58

ALDÉHYDES ACYCLIQUES ÉTHYLÉNIQUES

1. *Citronnellal* : Le produit de condensation est le p-(benzyl benzyl) citronnellol ou p-(benzyl benzyl)-1 diméthyl-3-7 octène-6 ol-1 :



On ajoute une solution étherée de citronnellal (une molécule d'aldéhyde, soit 154 g, dans un volume égal d'éther) à une solution étherée de dérivé organomagnésien du monochlorométhyl diphénylméthane préparé à partir d'une molécule (216 g) de monochlorométhyl diphénylméthane.

L'addition de l'aldéhyde ne provoque pas l'apparition de précipité. A la fin de la condensation, la solution étherée est limpide et de

couleur jaune vert. Après un chauffage de 15 minutes destiné à parachaver la réaction, la solution étherée est jaune vert clair.

Par hydrolyse, traitement habituel, et distillation de l'éther, on obtient le produit brut de condensation sous forme d'un liquide jaune d'or très pâle, mobile. On le conserve à la glacière et on essore les cristaux du produit de duplication avant la distillation fractionnée sous vide.

La distillation s'effectue comme dans les deux cas précédents. Le p-(benzyl benzyl) citronnellol, produit de condensation du citronnellal avec le dérivé magnésien du monochlorométhyl diphenylméthane, est un liquide jaune clair.

Rdt. : 45 %.

Eb_{0,5} : 200°.

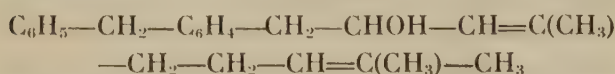
Formule brute : C₂₄H₃₂O. Masse moléculaire : 336.

Déterminations analytiques :

calculé : C % 85,71 H % 9,52

trouvé : 85,58 9,46

2. *Citral* : Le produit de condensation est le p-(benzyl benzyl) géraniol ou p-(benzyl benzyl)-1 diméthyl-3-7 octadiène-2-6 ol-1 :



Une solution étherée de citral renfermant une molécule d'aldéhyde (152 g) dans un volume égal d'éther est ajoutée à une solution étherée de dérivé organomagnésien du monochlorométhyle diphenylméthane (216 g de dérivé chlorométhylé).

Au cours de l'addition de l'aldéhyde, il n'y a pas de formation de précipité. La solution étherée est limpide et de couleur jaune clair. Après chauffage, la solution prend une couleur jaune orangé.

Par hydrolyse, traitement et distillation de l'éther, on obtient un liquide jaune orangé clair, plus visqueux que le produit brut de condensation obtenu avec le citronnellal. On conserve ce produit à la glacière et, avant de distiller sous vide, on essore les cristaux du produit de duplication formés.

La distillation se poursuit comme dans les exemples précédents.

Rdt. : 40 % environ.

Eb_{0,5} : 205°.

Formule brute : C₂₄H₃₀O. Masse moléculaire : 334.

Déterminations analytiques :

calculé : C % 86,22 H % 8,95

trouvé : 86,03 9,08

2. — CONDENSATION DES ALDÉHYDES AROMATIQUES

La réaction de condensation s'effectue suivant le schéma indiqué lors de l'étude de la condensation des aldéhydes acycliques homologues supérieurs du formaldéhyde.

a) Benzaldéhyde

Le produit de condensation est le p-(benzyl benzyl) phényl carbinol ou p-benzyl diphenyl-1-2 éthanol C₆H₅—CH₂—C₆H₄—CH₂—CHOH—C₆H₅.

On prépare le dérivé magnésien du monochlorométhyl diphenylméthane en opérant sur une molécule (216 g) de dérivé chlorométhylé et on condense avec une solution étherée de benzaldéhyde (fraîchement distillé) renfermant une molécule d'aldéhyde (106 g) et un volume égal d'éther (120 cm³ environ).

Au cours de la condensation, il se forme une bouillie visqueuse d'un gris légèrement rosé qui freine l'agitation.

On traite le produit de condensation comme il a été indiqué à la première partie.

Après distillation de l'éther, le produit brut obtenu se présente sous forme d'un liquide légèrement visqueux de couleur jaune d'or. On laisse le produit à la glacière et on l'essore pour éliminer le produit de duplication formé.

On distille le produit brut sous vide poussé et on recueille ainsi le p-(benzyl benzyl) phényl carbinol, liquide très visqueux.

Rdt. : 65 %.

Eb_{0,2} : 220°.

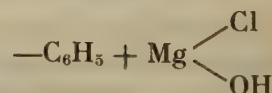
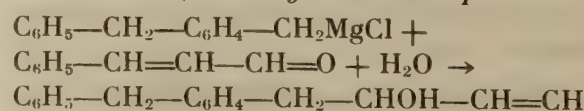
Formule brute : C₂₁H₂₀O. Masse moléculaire : 288.

Déterminations analytiques :

calculé : C % 87,50 H % 6,94

trouvé : 87,52 6,89

b) Aldéhyde cinnamique



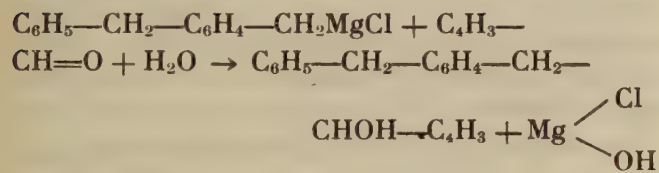
On prépare une solution étherée d'aldéhyde cinnamique (1 molécule : 132 g d'aldéhyde et un volume égal d'éther). On ajoute goutte à goutte cette solution à une solution étherée de dérivé organomagnésien du monochlorométhyl diphenylméthane préparé à partir d'une molécule (216 g) de dérivé chlorométhylé.

L'addition de la solution de l'aldéhyde provoque l'apparition d'un trouble orangé qui, à la fin de la condensation, forme une bouillie pâteuse orangé-brun.

On hydrolyse, on traite le produit de condensation et on distille l'éther. Le produit brut obtenu est jaune et très visqueux et, après séjour à la glacière, se prend en masse. Au bout de quelques jours, on essore les cristaux constitués par le produit de duplication. Cette opération de filtration est fort longue à cause de la viscosité du composé obtenu au cours de la condensation; d'autre part, il ne paraît pas possible de faciliter la filtration par chauffage à cause de la solubilité partielle du produit de duplication dans le produit brut. Ce produit est indistillable même sous vide poussé.

3. — ALDÉHYDES HÉTÉROCYCLIQUES

Furfural :



Une solution étherée de furfural renfermant une molécule (96 g) de furfural dans un volume égal d'éther est ajoutée à une solution étherée de dérivé organomagnésien du monochlorométhyl diphenylméthane (1 molécule : 216 g de dérivé chlorométhylé).

L'addition de cet aldéhyde provoque l'apparition d'un précipité abondant pulvérulent blanc.

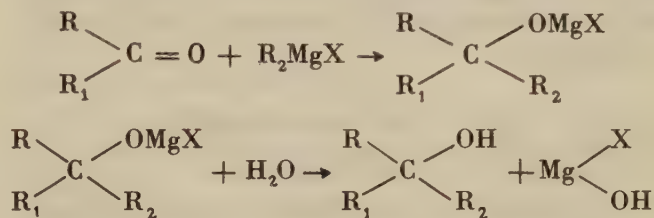
On hydrolyse, on traite le composé obtenu et on distille l'éther. Le produit brut est très visqueux, de couleur brun rouge foncé et presque noir sous une grande épaisseur. On le conserve à la glacière.

Comme dans le cas du produit de condensation de l'aldéhyde cinnamique avec le dérivé organomagnésien du monochlorométhyl diphenylméthane, la filtration du produit de duplication est fort longue, et le produit brut de la

condensation est indistillable même sous vide poussé.

B. — CONDENSATIONS CÉTONIQUES DU DÉRIVÉ ORGANOMAGNÉSIE DU p-CHLOROMÉTHYL DIPHÉNYLMÉTHANE OBTENTION D'ALCOOLS TERTIAIRES

Les cétones réagissent avec les dérivés organomagnésiens pour donner des alcools tertiaires, d'après le mécanisme suivant [34] :



Réactions secondaires : Comme pour les aldéhydes, de nombreux chimistes ont observé des réactions secondaires. La plus fréquente est la réaction de déshydratation particulièrement facile, de l'alcool tertiaire formé. C'est le cas pour les dérivés styroléniques de Klages, pour les alcools renfermant le groupement diméthylaminé et, parfois, pour ceux renfermant des groupements méthoxylés (—OCH_3). Pour éviter la déshydratation de l'alcool tertiaire attendu, il convient de prendre certaines précautions au cours même de la condensation. Il faut tout d'abord effectuer cette réaction à basse température, puis éviter un excès d'organomagnésien qui agit comme déshydratant [35], les dérivés bromés devant être employés de préférence, et enfin proscrire l'hydrolyse par les acides minéraux. Pour cela, il convient de décomposer le mélange réactionnel par une solution glacée de chlorhydrate d'ammonium faiblement ammoniacale, pour dissoudre la magnésie [36].

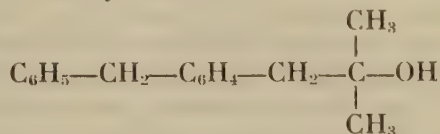
Si, au contraire, on désire isoler l'hydrocarbure éthylénique provenant de la déshydratation de l'alcool tertiaire, il convient d'opérer en présence d'un excès d'organomagnésien (une molécule d'excès) et d'élever la température en distillant partiellement l'éther au cours de la réaction de condensation. Mais, si l'hydrocarbure éthylénique formé est susceptible de se polymériser, il faut alors utiliser un gros excès d'organomagnésien (4 à 5 molécules d'excès), opérer la condensation à basse température et décomposer ensuite le mélange réactionnel avec de l'eau glacée légèrement acide [37].

Dans notre étude sur la condensation des cétones avec le dérivé organomagnésien du monochlorométhyl diphénylméthane, nous avons opéré suivant la technique générale indiquée à la première partie de ce travail en utilisant des quantités équimoléculaires de cétones et de dérivé organomagnésien, en maintenant la température interne à -5° environ et en décomposant par une solution glacée de chlorhydrate d'ammonium. Dans les divers essais que nous avons effectués, nous avons toujours obtenu l'alcool tertiaire attendu et non pas son produit de déshydratation, accompagné de produits secondaires.

1. — CÉTONES ACYCLIQUES

a) Acétone

Le produit de condensation est le p-benzyl benzyl) diméthyl carbinol :



On prépare une molécule (216 g) de dérivé organomagnésien du monochlorométhyl diphénylméthane que l'on condense avec une solution étherée d'acétone fraîchement distillée renfermant une molécule d'acétone (58 g) dans 80 cm³ d'éther.

L'addition de chaque goutte de cétone provoque l'apparition d'un précipité blanc gris. A la fin de la condensation, après le chauffage de 15 minutes, la solution étherée surnageante est d'un blanc gris, tandis qu'il s'est déposé au fond du ballon un magma gris, très visqueux.

On décompose le mélange réactionnel comme indiqué précédemment : la solution étherée est jaune clair et la solution aqueuse jaune pâle. On traite ces solutions et, après distillation de l'éther, le produit brut obtenu se présente sous forme d'une huile jaune clair d'odeur agréable.

On laisse le produit à la glacière. Il se dépose une faible quantité de produit de duplication que l'on essore. On distille ensuite le produit brut sous vide poussé et l'on sépare ainsi le p-(benzyl benzyl) diméthyl carbinol, liquide visqueux, jaune clair.

La distillation fractionnée se produit comme dans le cas des condensations aldéhydiques.

Rdt. : 65 %.

Eb_{0,6} : 151°. (Acétate Eb₂ : 170°.)

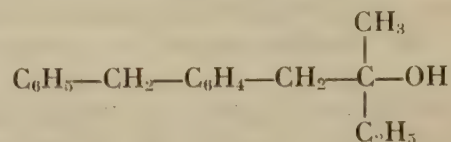
Formule brute : C₁₇H₂₀O. Masse moléculaire : 240.

Déterminations analytiques :

calculé :	C % 85,00	H % 8,33
trouvé :	84,82	8,46

b) Méthyléthylcétone

Le produit de condensation est le p-(benzyl benzyl) méthyl éthyl carbinol :



On condense une molécule (216 g) de dérivé organomagnésien du monochlorométhyl diphénylméthane avec une solution étherée de méthyl éthyl cétone fraîchement distillée renfermant une molécule de cétone (72 g) dans un volume égal d'éther.

L'addition de chaque goutte de solution étherée de cétone provoque l'apparition d'un précipité blanc. A la fin de la condensation et avant le chauffage, la solution étherée est d'un gris léger, trouble, et, au fond du ballon, il s'est déposé une masse gris-vert et visqueuse. Après le chauffage, la solution étherée devient blanc laiteux et, au fond du ballon se trouve un précipité grisâtre.

On décompose avec une solution aqueuse glacée de chlorhydrate d'ammonium et on traite le produit après hydrolyse. La solution étherée finale est d'un blanc gris. Après distillation de l'éther, le produit brut obtenu est un liquide mobile jaune très pâle, d'odeur agréable.

On laisse ce liquide à la glacière. On essore le produit de duplication formé et on distille sous vide poussé. On recueille le p-(benzyl benzyl) méthyl éthyl carbinol, liquide très légèrement jaune.

Rdt. : 60 %.

Eb_{0,4} : 153°. (Acétate Eb₁ : 166°.)

Formule brute : C₁₈H₂₂O. Masse moléculaire : 254.

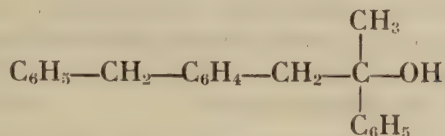
Déterminations analytiques :

calculé :	C % 85,03	H % 8,66
trouvé :	84,91	8,76

2. — CÉTONES AROMATIQUES

a) *Acétophénone*

Le produit de condensation est le p-(benzyl benzyl) méthyl phényl carbinol :



On condense une molécule (216 g) de dérivé organomagnésien du monochlorométhyl diphénylméthane avec une solution étherée d'acétophénone renfermant une molécule d'acétophénone (120 g) dans un volume égal d'éther.

L'addition de chaque goutte de solution étherée d'acétophénone provoque l'apparition d'un précipité de couleur rose. A la fin de la condensation, avant le chauffage, la solution étherée est d'un jaune pâle et trouble, tandis qu'au fond du ballon il s'est déposé une masse visqueuse jaune marron. Après le chauffage, la solution étherée est légèrement jaune clair, on observe un trouble blanc et au fond du ballon un précipité jaune sale.

On décompose et on traite le produit comme précédemment. Le produit brut est un liquide mobile jaune d'or (devenant légèrement orangé), d'odeur grasse.

On laisse ce liquide à la glacière. On essore le produit de duplication et on distille le filtrat. On sépare ainsi le p-(benzyl benzyl) méthyl phényl carbinol, liquide jaune, très visqueux.

Rdt. : 70 %.

Eb_{0,08}. : 177° (Acétate Eb₂. : 210°.)

Formule brute : C₂₂H₂₂O. Masse moléculaire : 302.

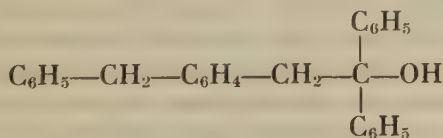
Déterminations analytiques :

calculé : C % 87,41 H % 7,28

trouvé : 87,29 7,33

b) *Benzophénone*

Le produit de condensation est le p-(benzyl benzyl) diphényl carbinol :



On condense une molécule (216 g) de dérivé magnésien du monochlorométhyl diphénylméthane avec une solution étherée de benzophé-

none renfermant une molécule de benzophénone (182 g) dans 500 cm³ d'éther environ. Vu la faible solubilité de cette cétone dans l'éther, nous avons dilué sa solution étherée à 500 cm³ environ.

L'addition de chaque goutte de solution étherée de cétone provoque l'apparition d'un précipité rose violacé. A la fin de la condensation, après le chauffage, la solution étherée est jaune et, au fond du ballon, s'est déposé un précipité légèrement visqueux jaune-marron.

On décompose et on traite le mélange réactionnel. Après distillation de l'éther, on obtient un solide cristallisé blanc.

On recristallise le produit brut dans l'alcool : le p-(benzyl benzyl) diphényl carbinol fond à 114-115°.

Rdt. : 80 %.

F. : 114-115°.

Formule brute : C₂₇H₂₄O. Masse moléculaire : 364.

Déterminations analytiques :

calculé : C % 89,01 H % 6,59

trouvé : 88,89 6,67

C. — REMARQUES SUR LES CONDENSATIONS ALDÉHYDIQUES ET CÉTONIQUES DU CHLORURE DE BENZYL MAGNÉSIUM

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'insérer ici quelques remarques sur le comportement des aldéhydes et des cétones vis-à-vis du magnésien du chlorure de benzyle, puisque notre travail repose sur l'étude de son dérivé p-benzylé ou magnésien du monochlorométhyl diphénylméthane.

Nous avons déjà signalé la série de communications dont a fait l'objet l'étude de la condensation du formaldéhyde avec ce dérivé magnésien. Nous parlerons ici des aldéhydes supérieurs et des cétones. Dans toutes ces condensations, et surtout dans le cas des condensations aldéhydiques, il se forme des produits « normaux » et des produits « anormaux » dont le rapport varie suivant l'aldéhyde étudié, l'ordre dans lequel on ajoute les antagonistes et leur concentration respective.

Austin et Johnson [27] constatèrent, au cours de leurs recherches, que le formaldéhyde, le benzaldéhyde et le p-méthoxy benzaldéhyde

réagissaient anormalement avec le chlorure de benzyl magnésium (I) alors que le paraldehyde et les alcoyl et aryl-cétones réagissaient normalement (II).

Austin ajoute que le comportement des aldéhydes aromatiques est frappant : Schmidlin et Garcia-Bavius [38] ont montré, en effet, qu'une lente addition de benzaldéhyde au chlorure de benzylmagnésium donnait lieu à la formation du produit normal (le phényl benzyl carbinol) avec un rendement de 95 %, tandis que l'addition inverse donnait lieu à la formation de 30 % de produit normal et 70 % de produits anormaux.

Siegel, en 1951 [29], a entrepris une étude ionique de l'action des aldéhydes sur le magnésien du chlorure de benzyle. Son travail a porté plus spécialement sur l'étude d'aldéhydes acyloxy.

Aldéhyde	Rendement %	Produit anormal en mol. %
Formaldéhyde	40	100
Acétaldéhyde	61	47
Propionaldéhyde	97	64
n-Butyraldéhyde	73	45
i-Butyraldéhyde	88	15
n-Heptaldéhyde	69	20
2-Ethyl hexaldéhyde..	72	8

Nous consacrons ensuite un paragraphe spécial à l'étude de la condensation du citronnellal avec le chlorure de benzyl magnésium.

En 1913, Rupe [39], voulant préparer l' α -benzyl citronnellol par addition du citronnellal au chlorure de benzyl magnésium, obtint un liquide incolore et visqueux. D'après les déterminations analytiques effectuées, cet auteur suggéra que le composé obtenu résultait de l'addition de deux molécules de chlorure de benzyl magnésium sur une molécule de citronnellal, la deuxième molécule de réactif de Grignard se fixant sur la double liaison de l'aldéhyde.

H. Gilman et W. F. Schulz [40] montrèrent ultérieurement que le chlorure de benzyl magnésium ne se fixait pas sur la double liaison de cet aldéhyde éthylénique.

W. G. Young et S. Siegel [41] reprirent cette étude plus récemment. En opérant en présence d'un excès de dérivé magnésien, ces auteurs obtinrent l' α -benzyl citronnellol avec un rendement de 80 %, alors que la présence d'un excès d'aldéhyde conduit à l'obtention de 70 à 80 %

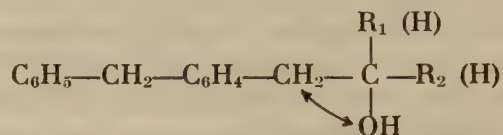
d'un produit plus complexe, en fait d'un glycol formé par la condensation de deux molécules d'aldéhyde avec une molécule de chlorure de benzyl magnésium. Young et Siegel indiquent en outre que ce réactif de Grignard ne se fixe pas sur la double liaison de l'aldéhyde et mentionnent que l'ordre dans lequel on ajoute les antagonistes joue un grand rôle dans le caractère des produits obtenus.

III. — ÉTUDE CHIMIQUE DES ALCOOLS OBTENUS

1. — DÉSHYDRATATION :

OBTENTION DE CARBURES ÉTHYLÉNIQUES

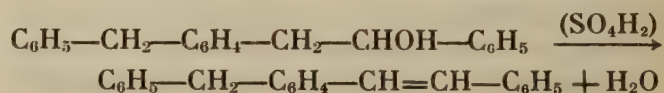
Dans la série des alcools que nous avons étudiés, la déshydratation affecte l'hydroxyle de la fonction alcool et un atome d'hydrogène du groupement méthyle voisin de cette fonction :



La déshydratation paraît donc toujours possible et simple sans nécessiter des réarrangements moléculaires.

L'agent de déshydratation utilisé est l'acide sulfurique dilué à 50 % à l'ébullition.

a) Déshydratation du p-(benzyl benzyl) phényl carbinol



Mode opératoire : On chauffe à reflux l'alcool avec 2 à 3 fois son poids d'acide sulfurique à 50 % en maintenant une légère ébullition. Après deux heures de chauffage, on verse sur de l'eau glacée en agitant, on décante, puis on lave avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium et enfin à l'eau. Il se dépose une masse granuleuse que l'on essore, sèche, puis recristallise dans l'alcool. On obtient des cristaux blancs (F. : 94°). C'est l'une des deux formes géométriques du p-benzylstilbène qui, par simple chauffage au-dessus de son point de fusion, se transforme en son isomère géométrique (F. : 112°). Nous avons entrepris l'étude spectrophotométrique (U. V.) de ces deux formes dans le but de fixer leur configuration spatiale.

F. : 94°.

Déterminations analytiques :

calculé : C % 93,33 H % 6,66
trouvé : 93,10 6,72

F. : 112°.

Déterminations analytiques :

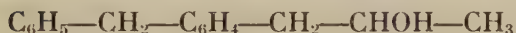
calculé : C % 93,33 H % 6,66
trouvé : 92,49 6,64

Nous avons préparé le dérivé dibromé du p-benzylstilbène F. : 94°.

Mode opératoire : A une solution de p-benzylstilbène dans l'acide acétique, on ajoute peu à peu, en agitant, une solution acétique de brome. La décoloration est immédiate et le dibromure se dépose. On essore, on lave et on sèche, puis recristallise dans l'alcool, F. : 169-170° (avec décomposition).

b) Déshydratation

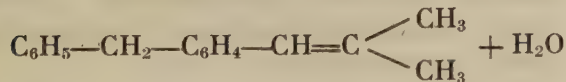
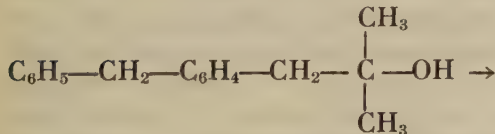
du p-(benzyl benzyl) méthyl carbinol



Les divers essais de déshydratation que nous avons effectués avec de l'acide sulfurique à diverses concentrations ont été négatifs. Ceci n'est pas étonnant puisqu'il s'agit d'un alcool secondaire aromatique β -phénylé alors que le p-(benzyl benzyl) phényl carbinol est à la fois α - et β -phénylé. Les alcools aromatiques β -phénylés, même secondaires, résistent en effet énergiquement à l'action déshydratante des ions Hydrogène.

c) Déshydratation

du p-(benzyl benzyl) diméthyl carbinol :



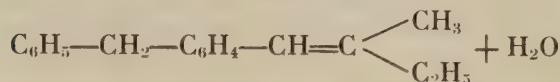
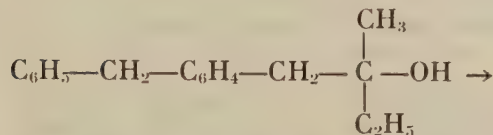
En suivant le mode opératoire indiqué pour la déshydratation du p-(benzyl benzyl) phényl carbinol, la déshydratation du p-(benzyl benzyl) diméthyl carbinol nous a conduit à l'obtention d'une huile que nous avons distillée sous vide poussé. Le méthyl-2 p-(benzyl phényl)-3 propylène-2 est une huile visqueuse, jaune clair (Eb_{0,7} : 160°).

Déterminations analytiques :

calculé : C % 91,89 N % 8,10
trouvé : 91,67 8,14

d) Déshydratation

du p-(benzyl-benzyl)-méthyl-éthyl carbinol :



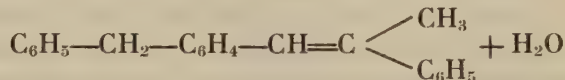
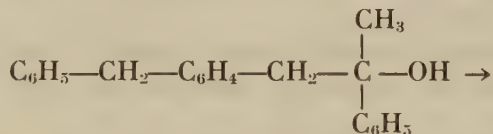
La déshydratation de ce carbinol nous a conduit à l'obtention du méthyl-3 p-(benzyl phényl)-4 butylène-3, huile incolore et peu visqueuse (Eb_{1,5} : 173°).

Déterminations analytiques :

calculé : C % 91,52 H % 8,47
trouvé : 91,36 8,56

e) Déshydratation

du p-(benzyl-benzyl)-méthyl-phényl carbinol :



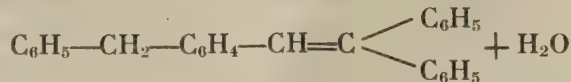
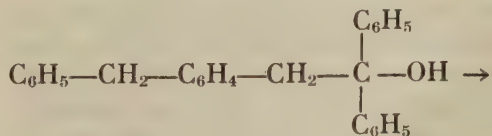
Par déshydratation de ce carbinol, nous avons obtenu le méthyl α , p-benzyl phényl styrène, huile jaune clair (Eb_{1,5} : 215°).

Déterminations analytiques :

calculé : C % 92,42 H % 7,57
trouvé : 92,10 7,68

f) Déshydratation

du p-(benzyl benzyl) diphényl carbinol :



Par déshydratation de ce carbinol, nous avons obtenu le phényl α , p-benzyl phényl styrène, huile jaune, très visqueuse (Eb_{0,8} : 190°).

Déterminations analytiques :

calculé : C % 93,64 H % 6,35

trouvé : 93,38 6,43

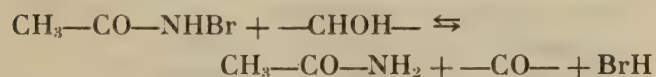
2. — OXYDATION

a) Oxydation

ménagée par le N-bromacétamide :

Obtention de cétones

Le N-bromacétamide a été préparé pour la première fois par A. W. Hoffmann [42] en 1882, et son pouvoir oxydant sur certaines substances minérales a été signalé par Th. Seliwanow [43]. Depuis, l'étude du mécanisme d'oxydation par le N-bromacétamide a fait l'objet de nombreuses études et en ce qui concerne son action sur les alcools, en milieu non aqueux, le schéma de la réaction peut s'écrire comme suit :



Il y a formation d'acétamide et d'acide bromhydrique, et la réaction est une réaction de déshydrogénation plutôt qu'une réaction d'oxydation véritable.

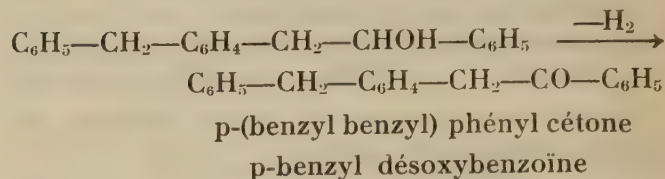
1) *Préparation du N-bromacétamide :* Nous avons suivi la technique décrite par Ch. Mauguin.

Dans un ballon de 500 cm³ muni d'un système d'agitation énergique et d'une ampoule à robinet, on introduit 118 g (2 mol.) d'acétamide et 320 g (4 atomes) de brome. L'acétamide se dissout dans le brome avec un léger dégagement de chaleur. On refroidit le mélange réactionnel dans un bain de glace et de sel, on agite et on ajoute alors goutte à goutte par l'ampoule à brome une solution aqueuse froide de potasse renfermant 112 g (2 mol.) de potasse solide dans 112 cm³ d'eau. Le mélange passe du rouge foncé au jaune clair. Il se dépose du bromure de potassium et le bromacétamide cristallise en donnant une pâte épaisse. On laisse reposer 2 à 3 heures environ. On refroidit à —10° et on essore. On sèche sur papier filtre et on broie finement les cristaux obtenus. On extrait ensuite rapidement ces cristaux avec 5 fois 100 cm³ de chloroforme bouillant et on filtre à chaud après chaque extraction. Le bromure de potassium n'est pas solubilisé. On sèche la solution chloroformique sur sulfate de sodium. On réchauffe la solution et on filtre le sulfate de sodium : le N-bromacétamide cristallise. On obtient 180 g

(67 %) de cristaux blancs (F. : 103-105°) que l'on conserve à l'abri de la lumière dans un flacon bouché émeri.

2) Oxydation

du p-(benzyl benzyl) phényl carbinol :



Mode opératoire : Dans un ballon à fond plat de 250 cm³, on dissout 15 g de p-(benzyl benzyl) phényl carbinol pur dans 75 cm³ de chloroforme, puis on ajoute 12,5 g de bromacétamide. On agite de temps à autre pour dissoudre entièrement le bromacétamide. Au bout d'une heure la solution vire progressivement au rouge foncé et reste limpide. Puis on observe un échauffement. On refroidit alors le ballon dans un bain d'eau. La solution se trouble et il se sépare une couche huileuse qui se dépose au fond du ballon et se solidifie ensuite en aiguilles cristallines blanches; c'est le produit d'addition signalé par Hantsch : (CH₃—CO—NH₂)₂BrH. La solution est trouble et reste rouge. On laisse reposer pendant 24 heures.

On lave alors la solution chloroformique avec une solution aqueuse 0,5 N d'arsénite de sodium (préparée en dissolvant 85 g d'arsénite de sodium dans un litre d'eau) pour éliminer l'acide bromhydrique formé. On décante, lave à l'eau, avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium, puis à l'eau. On sèche la solution chloroformique sur sulfate de sodium, puis distille le chloroforme. On obtient un liquide visqueux coloré, brun-rouge, qui sent fortement le brome et est lacrymogène. A froid, on observe la formation de cristaux. On lave ces cristaux sur plaque poreuse, à l'alcool ou à l'hexane, puis on recristallise dans l'alcool. On obtient des cristaux incolores. C'est la p-(benzyl benzyl) phényl cétone.

F. : 94-95°.

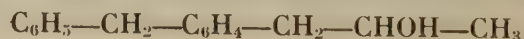
Déterminations analytiques :

calculé : C % 88,11 H % 6,29

trouvé : 88,02 6,35

3) Oxydation

du p-(benzyl benzyl) méthyl carbinol :



Dans un ballon à fond plat de 100 cm³, on dissout 4,5 g de p-(benzyl benzyl) méthyl carbinol dans 30 cm³ de chloroforme, puis on ajoute 4 g de N-bromacétamide. On agite pour dissoudre le N-bromacétamide. La solution rougit rapidement, devient rouge foncé et s'échauffe. On refroidit dans un bain d'eau. Il se forme un précipité en aiguilles et la solution se décolore. Par addition ultérieure d'une nouvelle quantité de N-bromacétamide, la solution se colore à nouveau puis se décolore ensuite lentement. On laisse reposer pendant 24 heures.

On traite comme indiqué précédemment lors de l'essai d'oxydation du p-(benzyl benzyl) phényl carbinol.

Après distillation du chloroforme, on obtient un produit assez visqueux, rouge foncé, qui ne cristallise pas. Il s'agit d'un produit bromé et non pas de la cétone d'oxydation.

Remarque : Le p-(benzyl benzyl) phényl carbinol est un alcool α -phénylé alors que le p-(benzyl benzyl) méthyl carbinol est un alcool β -phénylé et les résultats expérimentaux trouvés ici pour ces deux alcools de la série du diphénylméthane confirment les observations de J. Lecomte [44] et [45].

Au cours de son étude sur l'oxydation des alcools aromatiques et hydroaromatiques par le N-bromacétamide, J. Lecomte a, en effet, établi que :

— L'oxydation ne conduit qu'à la fonction carbonylée correspondant à l'alcool de départ, sans donner lieu à la formation d'acide.

— Un alcool comportant un noyau benzénique n'est oxydé que si la fonction alcool est fixée à un atome de carbone contigu au noyau.

— Pour un alcool hydroaromatique, l'oxydation n'a lieu que si la fonction alcool est secondaire.

b) Oxydation profonde par le mélange acéto-chromique Obtention d'acides

Nos essais d'oxydation profonde ont été effectués sur le p-(benzyl benzyl) phényl carbinol et sur le p-(benzyl benzyl) méthyl carbinol.

1) Oxydation du p-(benzyl benzyl) phényl carbinol :

Nous avons obtenu un mélange d'acides et nous avons pu séparer et identifier l'acide benzoïque : C_6H_5-COOH (F. : 121°), l'acide p-ben-

zyl benzoïque : $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-COOH$ (F. : 155°), et l'acide p-benzyl phényl éthylique : $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-COOH$ (F. : 124°).

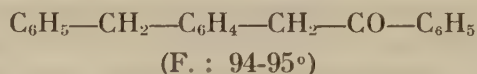
2) Oxydation du p-(benzyl benzyl) méthyl carbinol :

Nous avons obtenu un mélange d'acides, et nous avons pu séparer et identifier l'acide acétique : CH_3-COOH , et comme dans le cas précédent, l'acide p-benzyl benzoïque : $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-COOH$ (F. : 155°), et l'acide p-benzyl phényl acétique : $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-COOH$ (F. : 124°).

IV. — DIVERSES SYNTHÈSES DE DÉRIVÉS DE LA SÉRIE DU DIPHÉNYLMÉTHANE

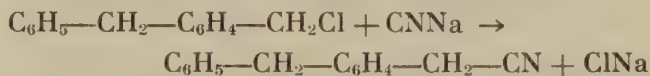
Nous avons, dans le but de confirmer leur structure, préparé certains des composés obtenus par condensation aldéhydique du dérivé magnésien du monochlorométhyl diphénylméthane ou certains de leurs dérivés en suivant des techniques opératoires tout à fait différentes.

1. — SYNTHÈSE DE LA P-(BENZYL BENZYL) PHÉNYL CÉTONE OU P-BENZYL DÉSOXYBENZOÏNE PAR RÉACTION DE FRIEDEL ET CRAFTS :



Cette cétone a déjà été obtenue par oxydation du p-(benzyl benzyl) phényl carbinol par le N-bromacétamide, comme nous l'avons vu précédemment.

a) Préparation du p-benzyl phényl acétonitrile [6] :



Dans un ballon à fond rond de 1 litre à trois tubulures muni d'un système d'agitation, d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, on introduit 63,5 g de cyanure de sodium pulvérisé (à 96-98 % de pureté) et 62 cm³ d'eau. On chauffe au bain-marie en agitant pour solubiliser la plus grande partie du cyanure de sodium dans l'eau. On ajoute ensuite par l'ampoule à brome, en 30 minutes, une solution de 216,5 g de p-chlorométhyl diphénylméthane (1 mol.) dans 220 cm³ d'alcool à 95 %. On chauffe au bain-marie à reflux pendant 5 heures

environ, puis on laisse refroidir. On filtre à la trompe pour éliminer la plus grande partie du chlorure de sodium précipité et on lave ce précipité à l'alcool pour entraîner toute trace de nitrile retenu. Cet alcool de lavage est ajouté au mélange réactionnel de couleur foncée. On distille l'alcool au bain-marie. On ajoute ensuite de l'éther, on lave la solution étherée à l'eau (la décantation est fort longue et difficile), puis on filtre pour éliminer les impuretés présentes, on sèche sur sulfate de sodium et on évapore l'éther. On distille ensuite le produit brut obtenu sous 0,05 mm, et on recueille 140 g de p-benzyl phényl acétonitrile (Rdt. : 70 %).

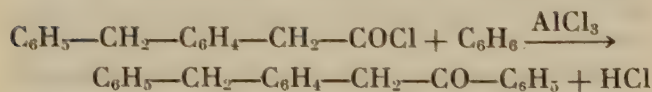
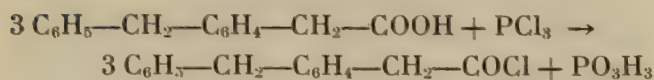
(Eb_{0,05} : 145-150°.)

b) Préparation
de l'acide p-benzyl phényl acétique :



Dans un ballon à fond rond de 1 litre, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 140 g (7/10 mol.) de p-benzyl phényl acétonitrile, 130 g d'acide sulfurique concentré et 350 cm³ d'eau. On chauffe à reflux pendant 3 heures. On laisse ensuite refroidir, puis on verse dans 300 cm³ d'eau en agitant à la main. On filtre l'acide p-benzyl phényl acétique brut qui a précipité. Après recristallisation dans le benzène, on obtient un solide blanc (F. : 124°) qui est l'acide p-benzyl phényl acétique pur (obtenu 138 g. Rdt. : 90 %).

c) Préparation
de la p-(benzyl benzyl) phényl cétone
(FRIEDEL et CRAFTS) :

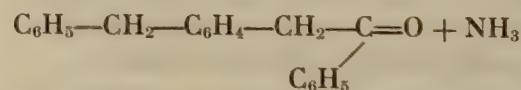
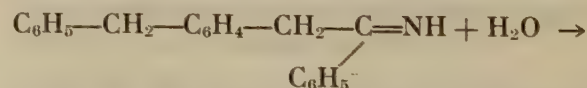
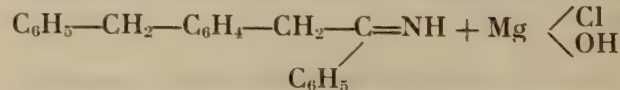
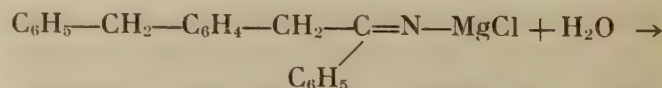
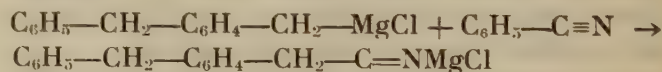


Dans un ballon de 250 cm³, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 22,6 g (1/10 mol.) d'acide p-benzyl phényl acétique et 7 g (1/20 mol.) de trichlorure de phosphore. On chauffe au bain-marie pendant une heure environ. On verse ensuite 80 cm³ de benzène dans le mélange réactionnel encore chaud. On sépare ensuite du résidu d'acide phosphoreux la solution benzénique du chlorure de p-benzyl phényl acétyle formé et on la verse sur 15 g de chlorure

d'aluminium anhydre dans un ballon de 250 cm³, sec et muni d'un réfrigérant ascendant. La réaction est violente au début; on refroidit légèrement le mélange réactionnel sous un jet d'eau, puis, lorsque la réaction est calmée, on chauffe à ébullition pendant une heure au bain-marie. On refroidit ensuite et verse sur un mélange de 100 g environ de glace pilée et de 40 g d'acide chlorhydrique concentré. On sépare la couche benzénique et extrait la couche aqueuse une fois avec un mélange de 20 cm³ de benzène et 20 cm³ d'éther. On réunit les solutions éthero-benzéniques et lave avec 20 cm³ d'eau. On sèche ensuite sur 10 g de chlorure de calcium. On filtre cette solution, et on distille les solvants sous vide. On obtient un solide blanc (F. : 94-95°), dont le mélange avec le produit d'oxydation du p-(benzyl benzyl) phényl carbinol par le N-bromacétamide fond aussi à 94-95°. Le composé obtenu est la p-(benzyl benzyl) phényl cétone.

La synthèse de cette cétone par réaction de Friedel et Crafts confirme donc la structure de l'alcool secondaire obtenu par condensation du dérivé magnésien du monochlorométhyl diphenylméthane avec le benzaldéhyde.

2. — SYNTHÈSE DE LA P-BENZYL DÉSOXYBENZOÏNE
PAR CONDENSATION DU DÉRIVÉ MAGNÉSIE
DU MONOCHLOROMÉTHYL DIPHÉNYLMÉTHANE
AVEC LE BENZONITRILE :



On prépare le dérivé organomagnésien du monochlorométhyl diphenylméthane en opérant sur une molécule de dérivé chlorométhylé (216 g). On refroidit ensuite le mélange réaction-

nel par un bain de glace et on ajoute, goutte à goutte, la solution étherée de benzonitrile (103 g de nitrile dans 100 cm³ d'éther). Il n'y a pas d'élévation notable de température; on n'observe pas de formation de précipité, mais le mélange réactionnel prend une couleur brun rougeâtre.

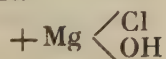
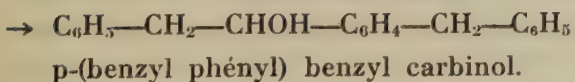
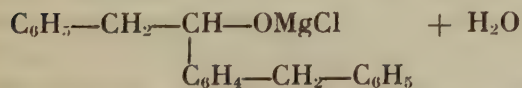
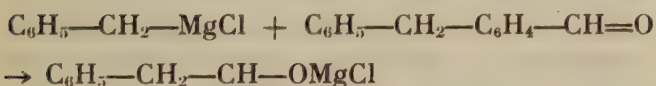
A la fin de l'addition du nitrile, il s'est formé un fin précipité jaune brun maintenu en suspension dans l'éther par l'agitation. Après un chauffage de 15 minutes, le précipité prend une couleur jaune et se dépose au fond du ballon. La liqueur surnageante est jaune orangé.

On décompose par un mélange de glace et d'acide sulfurique dilué, et on traite comme dans le cas général des condensations magnésiennes. Après distillation de l'éther, on obtient une huile très légèrement jaune qui se prend, par refroidissement, en une masse cristalline. Par recristallisation dans l'alcool, on obtient un solide blanc (F. : 94-95°, point de fusion du mélange avec la cétone obtenue par oxydation du p-(benzyl benzyl) phényl carbinol par le N-bromacétamide F. : 94-95°, et, point de fusion du mélange avec la cétone obtenue précédemment par réaction de Friedel et Crafts F. : 94-95°).

Le composé obtenu est donc bien la p-benzyl désoxybenzoïne.

Cette deuxième synthèse confirme également la structure de l'alcool secondaire obtenu par condensation du dérivé magnésien du monochlorométhyl diphenylméthane avec le benzaldéhyde.

3. — PRÉPARATION DU P-(BENZYL PHÉNYL) BENZYL CARBINOL ISOMÈRE DU P-(BENZYL BENZYL) PHÉNYL CARBINOL PAR CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE P-BENZYL BENZOÏQUE AVEC LE DÉRIVÉ MAGNÉSIE DU CHLORURE DE BENZYLE :



a) Préparation de l'aldéhyde p-benzyl benzoïque :



Cet aldéhyde est préparé par application de la méthode de Sommelet [18]. On maintient à reflux pendant un jour une solution hydroalcoolique équimoléculaire de monochlorométhyl diphenylméthane et d'hexaméthylène tétramine. On distille l'alcool sous vide et on extrait l'huile qui se sépare et la solution aqueuse à l'éther. On sèche l'extrait étheré sur sulfate de sodium, on distille l'éther au bain-marie et ensuite on fractionne l'huile rouge obtenue par distillation sous vide poussé (Rdt. : 50 %, Eb_{0,5} : 130-131°).

b) Préparation du dérivé magnésien du chlorure de benzyle :



On prépare le dérivé organomagnésien du chlorure de benzyle suivant la technique déjà décrite lors de la préparation du dérivé magnésien du p-chlorométhyl diphenylméthane, en opérant sur une demi-molécule de chlorure de benzyle. Nous avons remarqué que ce magnésien était plus « nerveux » que le magnésien du monochlorométhyl diphenylméthane.

c) Condensation de l'aldéhyde p-benzyl benzoïque avec le dérivé magnésien du chlorure de benzyle :

L'addition de chaque goutte de solution étherée de l'aldéhyde p-benzyl benzoïque à la solution étherée du magnésien du chlorure de benzyle provoque l'apparition d'un précipité qui, par agitation, se disperse au sein de la liqueur étherée. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est d'un gris-vert légèrement trouble. Après le chauffage de 15 minutes, la solution étherée est vert clair, et il s'est déposé au fond du ballon un magma visqueux gris-vert foncé.

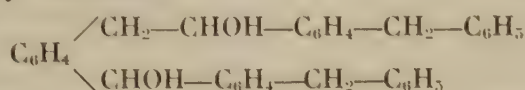
On décompose par de l'eau glacée acidulée (HCl) et traite comme dans le cas général des condensations magnésiennes. Après distillation de l'éther, on obtient une huile mobile jaune d'or clair qui cristallise spontanément (F. : 80-85°). Après recristallisation dans l'alcool (le dibenzyle, produit de duplication du chlorure de benzyle, soluble dans l'alcool, F. : 52,5°, est éliminé par cette cristallisation), on obtient des cristaux blancs, F. : 85°, c'est le p-(benzyl phényl) benzyl carbinol.

Déterminations analytiques :

calculé : C % 87,50 H % 6,94

trouvé : 87,35 7,01

Nous avons également isolé de faibles quantités de composés anormaux de condensation, moins solubles dans l'alcool que le p-(benzyl phényl) benzyl carbinol, et de points de fusion plus élevés que cet alcool. Nous pensons qu'il s'agit d'un mélange du glycol suivant, le p-(benzyl phényl)-o-hydroxyméthyl-p-(benzyl phényl) benzyl carbinol,



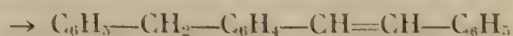
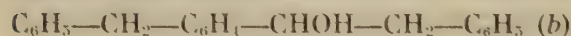
résultant de la condensation de deux molécules d'aldéhyde et d'une molécule de chlorure de benzylmagnésium, avec d'autres composés que nous n'avons pu identifier jusqu'à présent.

Le pourcentage d'obtention de ces produits anormaux varie suivant l'essai de condensation effectué et augmente avec le pourcentage d'excès d'aldéhyde par rapport au dérivé magnésien.

4. — DÉSHYDRATATION

DU P-(BENZYL PHÉNYL) BENZYL CARBINOL

La déshydratation de ce carbinol (b) devrait conduire à l'hydrocarbure déjà obtenu par déshydratation du p-(benzyl benzyl) phényl carbinol (a), c'est-à-dire le p-benzyl stilbène.



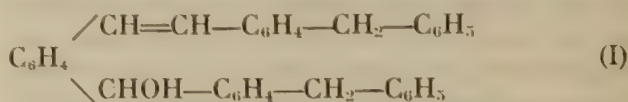
Nous avons donc effectué un essai de déshydratation en opérant comme dans le cas du p-(benzyl benzyl) phényl carbinol.

On prélève 5 g d'alcool purifié que l'on introduit dans un ballon de 100 cm³ surmonté d'un réfrigérant ascendant. On ajoute 20 à 25 cm³ d'acide sulfurique à 50 % et on maintient à douce ébullition pendant deux heures. On laisse reposer jusqu'au lendemain. Une masse solide surnage la couche acide. On prélève une portion de ce solide, on lave à l'eau et à l'alcool, puis on recristallise dans l'alcool. On obtient ainsi des cristaux incolores (F. : 94°; le point de fusion du mélange avec l'hydrocarbure obtenu par déshydratation du p-(benzyl benzyl) phényl carbinol est F. : 94°).

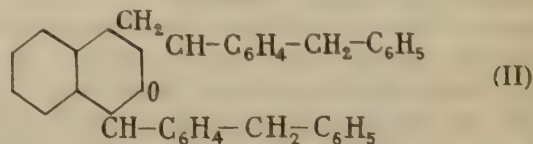
Le composé obtenu au cours de cette déshydratation est donc le p-benzylstilbène.

Nous avons effectué quelques essais de déshydratation du produit brut de condensation.

Nous avons pu obtenir à côté du p-benzylstilbène de faibles quantités de deux composés oxygénés résultant, l'un (I) de la déshydratation de la fonction alcool du p-(benzyl phényl)-o-hydroxyméthyl-p-(benzyl phényl) benzyl carbinol voisine du groupement $-\text{CH}_2-$, et l'autre (II) de la déshydratation interne de ce même glycol.



p-(benzyl phényl)-o-hydroxyméthyl-p-benzyl stilbène.

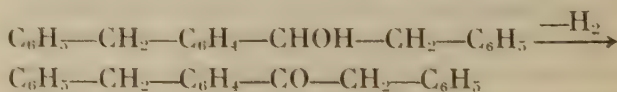


Di-p-benzyl diphenyl isochromane.

5. — DÉSHYDROGÉNATION

DU P-(BENZYL PHÉNYL) BENZYL CARBINOL PAR LE N-BROMACÉTAMIDE

Nous avons opéré comme lors de l'oxydation du p-(benzyl benzyl) phényl carbinol, mais en extrayant la fraction cétonique par le réactif P.



p-benzyl α-phényl acétophénone

ou phénylacétyl-1 diphenylméthane

Mode opératoire : Dans un ballon à fond plat de 250 cm³, on dissout 15 g de p-(benzyl phényl) benzyl carbinol dans 80 cm³ de chloroforme, puis on ajoute 12,5 g de N-bromacétamide. On agite de temps à autre. La solution vire rapidement au rouge foncé. On refroidit dans un bain d'eau. La solution limpide se trouble progressivement, il se dépose au fond du ballon une couche huileuse qui cristallise en aiguilles blanches. La solution trouble est fortement colorée en rouge. On laisse reposer pendant 24 heures, puis on lave la solution chloroformique avec une solution aqueuse d'arsénite de sodium. On décante, puis on lave à l'eau, avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium, puis à l'eau.

On ajoute alors à la liqueur chloroformique de l'alcool acidulé par 10 % d'acide acétique et

additionné de 10 % de réactif P. On chauffe à reflux pendant 30 minutes. On laisse refroidir, on verse sur de l'eau glacée contenant la soude nécessaire pour neutraliser les 90 % de l'acide acétique contenu dans l'alcool, puis on extrait à l'éther. La solution aqueuse renfermant l'acéthydrazone est acidifiée par l'acide chlorhydrique 0,5 N. On laisse reposer pendant une heure. L'hydrolyse de l'acéthydrazone cétonique est alors complète. On extrait la cétone à l'éther, on lave la solution étherée avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium, puis on lave à l'eau et on sèche sur sulfate de sodium. Par distillation de l'éther au bain-marie, on obtient des cristaux incolores onctueux qui, après deux recristallisations dans l'alcool, fondent à 74°. C'est la *p*-benzyl α -phényl acétophénone.

F. : 74°.

Déterminations analytiques :

calculé : C % 88,11 H % 6,29

trouvé : 87,90 6,33

Cette cétone a été décrite par N.-P. Buu-Hoi [46], qui l'a obtenue en faisant réagir 18 g de chlorure de phénylacétyle sur 20 g de diphénylméthane dissous dans 100 cm³ de sulfure de carbone en présence de 12 g de chlorure d'aluminium. Il a recueilli ainsi 15 g d'une huile (Eb₂ : 238-240°) qui recristallise dans l'alcool (la cétone obtenue s'y dissout très facilement à chaud) en aiguilles prismatiques, onctueuses au toucher, fondant à 74°. (Semicarbazone assez soluble dans l'alcool à chaud, précipite par refroidissement en fines aiguilles F. : 151°.)

Remarques :

a) *Déshydratation du p-(benzyl phényl) benzyl carbinol (b)* : Ce carbinol se déshydrate plus facilement que son isomère le *p*-(benzyl benzyl) phényl carbinol (a).



La présence du groupement diphénylméthane en α (carbinol b) augmente la vitesse de déshydratation de cet alcool secondaire β -phénylé (on sait que les alcools secondaires β -phénylés résistent à l'action déshydratante des acides).

b) *Déshydrogénation du p-(benzyl phényl) benzyl carbinol (b)* : La présence du groupement diphénylméthane en α (carbinol b) augmente l'aptitude à la déshydrogénation par le

N-bromacétamide du groupement alcool secondaire de cet alcool β -phénylé. Nous avons pu, en effet, constater que les alcools β -phénylés résistent à l'action déshydrogénante du N-bromacétamide et donnent des produits d'addition bromés.

c) Dans ces deux réactions (déshydratation et déshydrogénation), le groupement diphénylméthane s'est donc comporté comme un groupement phényle.

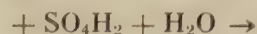
6. — SYNTHÈSE

DE L'ALCOOL *p*-BENZYL PHÉNYL ÉTHYLIQUE

a) Préparation

du *p*-benzyl phényl acétate d'éthyle

1) *Préparation à partir du p-benzyl phényl acétonitrile :*



Dans un ballon à fond rond de 2 litres muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 140 g de *p*-benzyl phényl acétonitrile, 131 g d'alcool à 96 % et 131 g d'acide sulfurique concentré.

On chauffe à reflux pendant 7 heures. Le mélange réactionnel a pris une couleur foncée et il s'est formé un précipité. On refroidit et on verse sur 350 cm³ d'eau. Il se forme deux couches. On ajoute 250 cm³ d'éther, on sépare la couche éthero-alcoolique par décantation, on lave avec une solution aqueuse de carbonate de sodium à 10 % pour éliminer l'acide *p*-benzyl phényl acétique formé, puis à l'eau et on sèche sur sulfate de sodium. On distille ensuite les solvants et on obtient ainsi une huile claire (163 g obtenus) que l'on fractionne par distillation sous vide. Eb_{0,2-0,3} : 153°. Rdt. : 75 à 80 %.

2) *Préparation à partir de l'acide p-benzyl phényl acétique :*



Le *p*-benzyl phényl acétate d'éthyle a été également obtenu avec un rendement d'environ 80 % par estérification directe de l'acide *p*-benzyl phényl acétique par l'alcool à ébullition en présence d'acide sulfurique.

b) *Passage du p-benzyl phényl acétate d'éthyle à l'alcool p-benzyl phényl éthylique*

Dans un ballon de trois litres à trois tubulures muni d'un système d'agitation, d'un réfrigérant ascendant, d'une gaine thermométrique et d'une ampoule à brome, on introduit une suspension de 8 g d'hydrure de lithium-aluminium (1/10 mol. + 100% d'excès, préalablement broyé sous éther dans un mortier) dans 375 cm³ d'éther. Puis, on ajoute goutte à goutte une solution étherée de p-benzyl phényl acétate d'éthyle, renfermant 25 g de cet ester dans 500 cm³ d'éther. La solution étherée prend une teinte verdâtre. Lorsque l'addition de l'ester est terminée, on chauffe à reflux pendant 5 heures.

On décompose ensuite l'excès d'hydrure de lithium-aluminium par addition, d'abord d'alcool à 96 %, puis d'alcool plus dilué (50 %) et on termine par addition d'eau. La réaction de décomposition, très violente au début, se calme ensuite. Il est nécessaire d'opérer très lentement. On dissout ensuite l'alumine précipitée par addition d'acide sulfurique à 10 %, jusqu'à réaction acide (tournesol). On décante, on extrait la couche aqueuse à l'éther, on réunit les solutions étherées que l'on lave avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium; on lave ensuite à l'eau et on sèche sur sulfate de sodium. On distille ensuite l'éther au bain-marie et on obtient une huile très légèrement jaune. On distille sous vide poussé.

Rdt. : 90 %.

Eb_{0,2} : 148°.

Formule brute : C₁₅H₁₆O. Masse moléculaire : 212.

Déterminations analytiques :

calculé :	C % 84,90	H % 7,54
trouvé :	84,68	7,70

c) *Oxydation de l'alcool p-benzyl phényl éthylique*

Nous avons effectué un essai d'oxydation par le mélange acéto-chromique. Nous avons pu séparer l'acide p-benzyl phényl acétique :

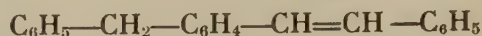
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—COOH}$ (F. : 124°).

L'obtention de cet acide déjà connu confirme la structure de l'alcool primaire dont il dérive, l'alcool p-benzyl phényl éthylique.

V. — *ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DANS L'ULTRA-VIOLET*

Nous avons entrepris l'étude spectrophotométrique (U.V.) de certains composés obtenus au cours de ce travail.

Nous avons tout d'abord étudié le spectre d'absorption U.V. du p-benzyl stilbène (F. : 112°) :

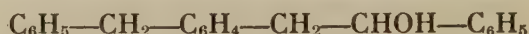


Ce spectre est tout à fait analogue au spectre du trans stilbène.

La présence de deux minima à 2450 Å et 3450 Å, et de deux maxima à 3000 Å et 3100 Å montre qu'il s'agit bien de la forme trans du p-benzyl stilbène.

Nous avons pu constater d'autre part que la présence d'un groupement benzyle en position para n'influe pas sur la courbe d'absorption du stilbène.

Nous avons ensuite étudié le spectre d'absorption U.V. du p-(benzyl benzyl) phényl carbinol :



La courbe présente une absorption anormale entre 2800 Å et 3500 Å avec deux maxima à 3000 Å et 3100 Å. Nous pensons que l'absorption, dans cette région, est due à la présence de p-benzyl stilbène, formé par déshydratation partielle de l'alcool au cours de sa distillation.

Nous pouvons, d'après les courbes d'absorption, évaluer à 10 % environ la quantité maximum de p-benzyl stilbène contenu dans cet échantillon d'alcool. Nous devons dire que cet échantillon avait été soumis à plusieurs distillations successives dans le but d'effectuer l'étude spectrophotométrique sur un corps « pur ». De là le pourcentage assez élevé d'hydrocarbure stilbénique de déshydratation.

Entre 2350 Å et 2800 Å, la courbe présente les vibrations normales des noyaux benzéniques.

Nous avons ensuite étudié le spectre d'absorption U.V. de la p-(benzyl benzyl) phényl cétone :



La courbe montre les vibrations normales des noyaux benzéniques.

L'adoucissement de la pente de la courbe entre 2650 Å et 2950 Å est dû à la vibration du groupement >C=O.

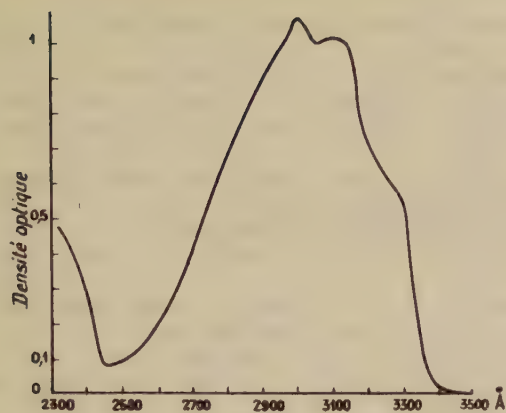


Fig. 1

p - benzyl stilbène : 7,12 mg/litre. Solvant : alcool

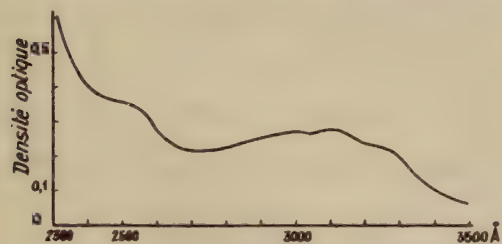


Fig. 2

p - (benzyl benzyl) phényl carbinol : 19,48 mg/litre. Solvant : alcool

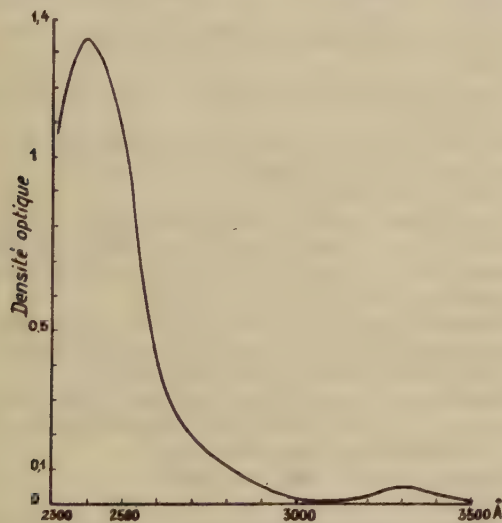
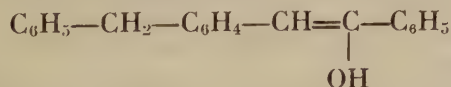


Fig. 3

p - (benzyl benzyl) phényl cétone : 29,40 mg/litre. Solvant : alcool

La présence d'une faible bande vers 3300 Å permet de penser que cette cétone est faiblement énolisée. Nous retrouvons dans cette région le spectre du stilbène.



Bien qu'à peine amorcée, cette étude spectrophotométrique a été fort instructive puisqu'elle

nous a permis de fixer la configuration spatiale du p-benzyl stilbène F. : 112° et qu'elle nous a permis de nous rendre compte que le p-(benzyl benzyl) phényl carbinol se déshydratait partiellement par chauffage à son point d'ébullition en donnant le p-benzyl stilbène.

Nous nous proposons d'étendre cette étude à d'autres composés de la série du diphénylméthane.

CONCLUSIONS

1. — CONDENSATIONS

Nous avons déjà signalé dans le courant de ce travail que la grande majorité des aldéhydes et des cétones étudiés se condensaient normalement avec le dérivé magnésien du monochlorométhyl diphénylméthane en donnant, avec un rendement satisfaisant (surtout dans le cas des cétones), les alcools secondaires et tertiaires attendus, accompagnés d'un faible pourcentage de produits secondaires (p-benzyl toluène, alcool p-benzyl benzylique, produit de duplication et produits supérieurs que nous n'avons pas étudiés jusqu'à présent et qui résultent vraisemblablement de l'action de l'aldéhyde sur l'alcovolate organomagnésien).

Nos essais de condensation du formaldéhyde et du trioxyméthylène ne nous ayant donné jusqu'à présent que des résultats négatifs, nous nous proposons de reprendre sous peu cette étude.

Dans le cas des aldéhydes éthyléniques (citronnellal et citral), la condensation se poursuit normalement, le dérivé magnésien du monochlorométhyl diphénylméthane ne réagissant pas sur la double liaison de l'aldéhyde.

Dans le cas du benzaldéhyde, nous avons obtenu le produit normal de condensation. De nombreux chimistes, étudiant la condensation de ce même aldéhyde avec le dérivé magnésien du chlorure de benzyle, avaient signalé l'obtention de produits de déshydratation, de produits normaux ou de produits anormaux. Nous avons pu facilement déshydrater le carbinol de condensation avec obtention du carbure éthylénique correspondant, et oxyder ce même carbinol avec obtention de la cétone correspondante, ces deux réactions s'effectuant avec un bon rendement.

Dans le cas des cétones étudiées, la condensation a été normale, comme pour les condensa-

tions cétoniques du magnésien du chlorure de benzyle : les rendements obtenus sont meilleurs que pour les condensations aldéhydiques du monochlorométhyl diphénylméthane.

Nous ajouterons ici que toutes les condensations ont été effectuées par addition lente de l'aldéhyde ou de la cétone dans la solution étherée du dérivé magnésien, les deux antagonistes étant ajoutés en quantités sensiblement équimoléculaires. Jusqu'à la fin de l'addition de l'aldéhyde on est donc en présence d'un excès de dérivé magnésien et c'est peut-être là que réside la raison de la bonne obtention des divers alcools étudiés.

Au cours de ces recherches, nous avons pu comparer le comportement du dérivé magnésien du chlorure de benzyle au comportement du dérivé magnésien du p-chlorométhyl diphénylméthane. Nous pouvons dire que ce dérivé magnésien (plus difficile à former que le chlorure de benzylmagnésium, mais cependant actif malgré ses dimensions moléculaires) réagit plus lentement que le dérivé magnésien du chlorure de benzyle et que, dans le cas des divers aldéhydes étudiés, la vitesse de la réaction normale est supérieure à la vitesse de la réaction anormale, ce qui conduit à l'obtention, avec un bon rendement, des produits normaux de condensation. D'autre part, si dans le p-chlorométhyl diphénylméthane, l'addition d'un groupement benzyle en para par rapport au groupement chlorométhylé du chlorure de benzyle, ne favorise pas la fixation d'une molécule d'aldéhyde en position ortho, la réaction normale sera également prépondérante avec obtention, avec un bon rendement, des produits normaux de condensation.

2. — ETUDE CHIMIQUE DE CERTAINS COMPOSÉS OBTENUS

L'étude de la déshydratation et de la déshydrogénation de certains carbinols obtenus nous a permis de constater que le groupe diphénylméthane se comporte comme le groupe phényle, et que la présence d'un groupe phényle en α favoriserait la déshydratation (par l'acide sulfurique) et la déshydrogénation (par le N-bromacétamide) de ces carbinols.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] GRASSI et MASELLI. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1898, **28**, 477.
- [2] BRAUN et NELLES. — *Ber.*, 1934, **67**, 1094.
- [3] VAVON, BOLLE et CALIN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 1025.
- [4] QUELET. — *C.R. Ac. Sc.*, 1934, **198**, 102.
- [5] QUELET et ALLARD. — *C.R. Ac. Sc.*, 1937, **205**, 238.
- [6] MAQUIN Cl. et GAULT H. — *C.R. Ac. Sc.*, 1952, **234**, 629.
- [7] CAMBRON. — *Can. Journ. Res.*, 1939, **17 B**, 10.
- [8] WEILER. — *Ber.*, **7**, 1187.
- [9] BRAUN. — *Ber.*, 1911, **44**, 2867.
- [10] MEYER et TÖGEL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1902, **2**, 1172.
- [11] GRIGNARD. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1901, **24**, 455.
- [12] ZELINSKI. — *Ber.*, 1903, **36**, 208.
- [13] SCHMIDLIN. — *Ber.*, 1906, **39**, 4188.
- [14] MURAT et AMOUREUX. — *Bull. Soc. Chim.*, 1914, **15**, 161.
- [15] GILMAN et CRACKEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 2462.
- [16] PRÉVOST Ch. et GAUDEMAR M. — *C.R. Ac. Sc.*, 1954, **239**, 282.
- [17] MAQUIN Cl. et GAULT H. — *C.R. Ac. Sc.*, 1953, **236**, 383.
- [18] GAULT H. et GILBERT J. — *C.R. Ac. Sc.*, 1954, **238**, 1326.
- [19] GRIGNARD et TISSIER. — *C.R. Ac. Sc.*, 1902, **134**, 107.
- [20] KRAUSE. — *Ber.*, 1916, **49**, 2674.
- [21] ZIEGLER. — *Ber.*, 1921, **54**, 737.
- [22] ZIEGLER et TIEMANN. — *Ber.*, 1922, **55**, 3406.
- [23] WOOD et SCARF. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1923, **42**, 13.
- [24] SABETAY et BLÉGER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1930, **47**, 891.
- [25] TIFFENEAU M. et DELANGE R. — *C.R. Ac. Sc.*, 1903, **137**, 573.
- [26] GRIGNARD. — *Bull. Soc. Chim.*, 1903, **29**, 953.
- [27] AUSTIN P. R. et JOHNSON J. R. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 647.
- [28] MOUSSERON. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 91.
- [29] SIEGEL S. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3237.
- [30] GRIGNARD. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1901, **24**, 464.
- [31] KLAGES. — *Ber.*, 1904, **37**, 1447.
- [32] GRIGNARD. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1901, **24**, 477.
- [33] MARSHALL S. — *J. Chem. Soc.*, 1914, **105**, 527; 1915, **107**, 509 et 1925, **127**, 2184.
- [34] GRIGNARD. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1901, **24**, 469.
- [35] KLAGES. — *Ber.*, 1902, **35**, 2245-2633-3506; 1904, **37**, 649-924 et 1906, **39**, 2306.
- [36] KLAGES. — *Ber.*, 1905, **38**, 2221.
- [37] DELANGE. — *C.R. Ac. Sc.*, 1904, **138**, 1701.
- [38] SCHMIDLIN et GARCIA-BAVIUS. — *Ber.*, 1912, **45**, 3193.
- [39] RUPE. — *Ann.*, 1913, **402**, 161.
- [40] SCHULZ W. F. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 2799.
- [41] YOUNG W. G. et SIEGEL S. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 354.
- [42] HOFFMANN A. W. — *Ber.*, 1882, **15**, 407.
- [43] SELIWANOW Th. — *Ber.*, 1892, **25**, 3617, et 1893, **26**, 423.
- [44] LECOMTE J. et DUFOUR C. — *C.R. Ac. Sc.*, 1952, **234**, 1887.
- [45] LECOMTE J. et GAULT H. — *C.R. Ac. Sc.*, 1954, **238**, 2538.
- [46] BUU-HOI N.-P. et ROYER R. — *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1946, **65**, 251.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES RADICAUX LIBRES

Vu et approuvé :

Paris, le 24 Mars 1955

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÈRES

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean SARRAILH

DEUXIÈME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

LES RADICAUX LIBRES

